Journal für praktische Chemie

N. F. Band 142, Heft 9—10 23. Mai 1935

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Viscositätsmessungen an alicyclischen Ketonen und Alkoholen

Von **Walter Hückel** und **Hans-Werner Wunsch**[1])

(Eingegangen am 8. April 1935)

Die im folgenden mitgeteilten Messungen wurden ausgeführt, um zu erkennen, inwieweit zunächst rein erfahrungsmäßig sich Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konstitution bei alicyclischen Ketonen und Alkoholen ergeben, die sich zu Konfigurationsbestimmungen verwerten lassen. Das bisher auf diesem Gebiete vorliegende Material ist sehr wenig umfangreich. Wenn auch bei der Schwierigkeit, Zusammenhänge zwischen Viscosität und Konfiguration theoretisch zu erfassen, von vornherein die Hoffnung, allgemeinere Gesetzmäßigkeiten aufzudecken, recht gering war, so ergeben sich doch aus den mitgeteilten Beobachtungen zwei Regeln, die der Erwähnung wert sind:

1. Von stereoisomeren bicyclischen Verbindungen, deren Stereoisomerie auf Verschiedenheit der Konfiguration an den Ringverknüpfungsstellen beruht, hat die cis-Form höhere Viscosität[2]). Ortsisomerie ist dagegen, wie der Vergleich von trans-α-Dekalon und trans-β-Dekalon lehrt, ohne nennenswerten Einfluß.

2. In der Reihe der stereoisomeren trans-α- und trans-β-Dekalole ist die Reihenfolge in den Viscositäten dieselbe wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei der Verseifung der Bernsteinsäureester dieser Alkohole ermittelt worden sind[3]); das am geschwindesten reagierende trans-β-Dekalol vom Schmelz-

[1]) Staatsexamensarbeit 1935.

[2]) Diese Feststellung ist erstmalig von L. Ruzicka beim cis- und trans-Dekalin gemacht worden. Helv. chim. Acta **14**, 1177—1178 (1931).

[3]) W. Hückel, Ber. **67**, 135 (1934).

punkt 75° hat die größte, das am langsamsten reagierende trans-α-Dekalol vom Schmp. 49° die kleinste Viscosität. Die gleiche Reihenfolge ergibt sich auch bei den Molekulargewichten, die für die Dekalole in Cyclohexan gefunden worden sind[1]), Trans-β-Dekalol, Schmp. 75° hat das größte, trans-α-Dekalol, Schmp. 49° das kleinste Molekulargewicht.

Diese Beobachtungen führen zu der Vermutung, daß die Viscosität um so größer ist, je freier sich die Hydroxylgruppe betätigen kann[2]). Nach den an anderer Stelle mitgeteilten Messungen an den stereoisomeren Cyclopentyl-Cyclopentanolen[3]), die nur geringe Unterschiede in der Vicosität — freilich in dem erwarteten Sinne — ergeben, scheint es sich allerdings nicht um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit zu handeln. Bei den Essigsäureestern der genannten Alkohole ist gar kein Zusammenhang der Viscosität mit andern Eigenschaften mehr zu erkennen.

Die für die Messungen verwendeten Präparate waren nach den üblichen Methoden aufs sorgfältigste gereinigt worden. Die Viscositätsbestimmungen wurden in zwei Ostwaldschen Viscosimetern mit verschiedener Weite der Capillare (*a* und *b*) ausgeführt. Für die meisten Messungen wurde das Viscosimeter *a* mit der engeren Capillare benutzt, das mit destilliertem Wasser geeicht wurde[4]).

Das zweite Viscosimeter *b* wurde mit dem trans-β-Dekalol vom Schmp. 53°, dessen Viscosität in *a* wie in *b* bestimmt wurde, auf das erste zurückgeführt. Die Temperaturen wurden mit einem von der P. T. R. geeichten Thermometer gemessen, wobei alle notwendigen Korrekturen Berücksichtigung fanden. Das Viscosimeter befand sich in einem großen, mit Rührwerk versehenen Thermostaten, der mit einem Glasfenster versehen war, das eine Beobachtung des Viscosimeters gestattete.

Um ein Bild von dem Grad der Genauigkeit der Messungen zu geben, sei ein Teil der am Acetophenon durch-

---

[1]) W. Hückel, K. Kumetat u. W. Preuß, Ann. Chem. im Druck (1935).

[2]) Thole, Journ. chem. Soc. London **101**, 552 (1912).

[3]) W. Hückel u. A. Gercke, Ann. Chem. **477**, 137 (1930).

[4]) Viscosität des Wassers eingesetzt nach den Messungen von E. C. Bingham u. G. F. White, Ztschr. phys. Chem. **80**, 670 (1912).

geführten Meßreihe mit allen Ablesungen wiedergegeben. Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

Es gehören immer zwei Zeilen zusammen; die erste gibt die Ablesung zu Beginn, die zweite nach Beendigung des Ausströmens aus der Capillare wieder.

Spalte 1: Ablesung am linken Manometerschenkel.
„ 2: „ „ rechten „ .
„ 3: Druck als Mittelwert beider Zeilen in Spalte 1 und 2 (vgl. ersten Abschnitt dieses Absatzes).
„ 4: unkorrigierte Temperatur.
„ 5: Mittelwert der unkorrigierten Temperatur aus beiden Zeilen.
„ 6: Ausflußzeit, angegeben in Minuten (′) und Sekunden (″).
„ 7: Viscosität η, berechnet aus den einzelnen Messungen und mit 10^5 multipliziert.
„ 8: Mittelwert für eine Meßreihe, berechnet aus den Einzelwerten der Spalte 7.
„ 9: Mittelwert der unkorrigierten Temperatur, berechnet aus den Einzelwerten einer ganzen Meßreihe in der Spalte 5.

Acetophenon

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31,15	41,50	10,34	23,70	23,71	1′ 58,6″	1736		
31,16	41,60		23,72				1737	23,72
31,19	41.46	10,25	23,73	23,73	1 59,8	1738	—	—
31,20	41,44		23,73					
29,53	43,18	13,64	25,88	25,88	1 27,6	1691	—	—
29,54	43,17		25,88					
29,68	43,13	13,43	25,89	25,88	1 28,8	1688	—	—
29,70	43,11		25,88					
29,72	43,09	13,36	25,89	25,89	1 29,2	1687	—	—
29,73	43,08		25,89					
29,78	43,03	13,25	25,89	25,89	1 29,4	1680	1691	25,89
29,77	43,02		25,89					
31,63	41,10	9,47	25,89	25,89	2 6,6	1696	—	—
31,64	41,10		25,90					
31,65	41,09	9,43	25,90	25,90	2 7,4	1691	—	—
31,66	41 08		25,90					
31,67	41,07	9,36	25,90	25,90	2 8,8	1706	—	—
31,69	41,03		25,90					
31,62	41,09	9,47	30,86	30,87	1 55,8	1551	—	—
31,64	41,10		30,87					
31,67	41,08	9,41	30,89	30,90	1 56,6	1553	1553	30,90
31,68	41,08		30,90					
31,70	41,06	9,36	30,91	30,91	1 57,4	1554	—	—
31,70	41,15		30,90					

(Fortsetzung)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
33,34	39,37	6,03	35,12	35,13	2′ 52,2″	1469	—	—
33,34	39,37		35,13					
33,38	39,32	5,94	35,14	35,15	2 54,0	1461	—	—
33,38	39,31		35,15					
33,40	39,30	5,90	35,15	35,16	2 56,0	1467	1469	35,14
33,40	39,30		35,16					
33,41	39,29	5,87	35,19	35,18	2 57,8	1477	—	—
33,42	39,28		35,17					
33,44	39,24	5,79	35,11	35,11	2 59,8	1473	—	—
33,45	39,23		35,11					

In der tabellarischen Übersicht über die Meßergebnisse sind nur die korrigierten Temperaturen und die mit 10^5 multiplizierten absoluten Viscositäten bzw. die absoluten Viscositäten selbst aufgeführt. Bei denjenigen Substanzen, für die das Viscosimeter mit der weiteren Capillare benutzt wurde, ist dies durch ein eingeklammertes *b* kenntlich gemacht. Die Messungen sind in der Reihenfolge angegeben, wie sie durchgeführt wurden. Bei einigen Substanzen wurde die Viscosität bei einer Temperatur einmal in einer Versuchsserie gemessen, in der man von tieferer zu höherer Temperatur fortschritt, das andere Mal, während man von höherer zu tieferer Temperatur überging. In keinem der untersuchten Fälle zeigte sich eine Abhängigkeit der Viscosität von der Art des Erhitzens oder der Abkühlung. Eine Probe Cyclohexanon, die fast 1 Jahr lang gestanden hatte, zeigte sehr wenig verschiedene Werte von dem in der Übersicht aufgeführten frisch destillierten Cyclohexanon; die Unterschiede überstiegen jedoch die Versuchsfehler.

Acetophenon		α-Hydrindon		Cyclopentanon	
T	$\eta \cdot 10^5$	T	$\eta \cdot 10^5$	T	$\eta \cdot 10^5$
23,68	1737	42,08	3538	19,97	1169
25,85	1691	50,45	2885	31,70	989
30,89	1553	59,04	2402	41,87	859
35,16	1469	67,77	2042	53,74	736
39,73	1373	75,46	1800	61,33	674
47,45	1232	79,80	1685	68,40	625
49,81	1199	84,07	1583	75,66	579
56,81	1090	87,92	1502	83,50	533
66,43	965			90,14	504
73,31	943				
79,57	826				

Cyclohexanon frisch destilliert

T	$\eta \cdot 10^5$
14,26	2598
25,86	2047
36,31	1702
44,89	1472
55,34	1278
64,87	1122
73,53	951
81,26	890
90,51	793

d-Fenchon

T	$\eta \cdot 10^5$
15,39	4766
25,99	3617
42,16	2529
50,83	2106
59,42	1801
67,77	1560
75,59	1381
83,07	1242
89,48	1133

cis-β-Hydrindanon (Carbonyl im Fünfring)

T	$\eta \cdot 10^5$
12,98	9299
18,49	7777
25,36	6317
34,74	4911
44,25	3909
54,98	3086
66,36	2489
76,12	2113
86,87	1798

trans-β-Hydrindanon (Carbonyl im Fünfring)

T	$\eta \cdot 10^5$
12,77	7979
20,25	6110
30,20	4614
42,67	3379
53,86	2708
64,12	2166
75,45	1789

trans-α-Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
33,00	4160
39,26	3583
46,83	3038
53,03	2673
60,76	2311
68,52	2032
75,58	1815
81,97	1647
89,91	1469

cis-β-Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
13,11	14450
16,24	12585
16,29	12810
19,16	11540
21,42	10696
23,08	10068
27,07	8845
31,40	7714
35,61	6825
40,01	6011
49,91	4637
59,82	3650
69,89	2892
80,21	2445
83,93	2291

trans-β-Dekalon

T	$\eta \cdot 10^5$
14,95	6124
22,33	5035
30,37	4141
39,96	3350
50,18	2762
59,93	2309
70,39	1916
80,39	1690
89,96	1487

Menthol

T	$\eta \cdot 10^5$
52,16	7368
58,92	5056
62,40	4326
67,58	3377
72,85	2765
80,76	2092
90,51	1540

trans-α-Dekalol 63

T	$\eta \cdot 10^5$
61,41	13970
66,37	10680
71,21	8482
76,88	6652
81,20	5608
85,71	4747
91,02	3983

trans-α-Dekalol 49

T	$\eta \cdot 10^5$
50,12	12490
56,67	9516
61,53	7355
66,58	6017
70,09	5276
75,04	4440
80,01	3743
82,85	3458
85,27	3198
91,56	2711

cis-β-Dekalol 18 (b)

T	η
25,56	7,8675
33,16	3,6467
33,18	3,5909
43,08	1,4749
50,18	0,8227
59,84	0,4249
59,91	0,4213
69,98	0,2334
80,21	0,1405
90,34	0,0891

trans-β-Dekalol 75

T	$\eta \cdot 10^5$
74,45	11139
75,17	10759
77,79	9633
79,94	8860
85,22	7106
90,13	5905

trans-β-Dekalol 53

T	$\eta \cdot 10^5$
55,99	15796
57,95	14382
60,82	12509
66,33	9866
70,39	8384
77,14	6910
80,43	5737
85,23	4898
90,56	4127
55,33	16031
54,92	16353
54,29	16851
53,72	17319
52,43	18484
51,71	19170
50,91	19971
52,41	18513
53,89	17156
55,33	15908
58,78	13566
58,82	13475
57,67	14370

cis-4-Oxyhydrindan I (b) [1]

T	η
35,19	1,2458
40,14	0,7999
46,14	0,4814
53,22	0,2922
59,66	0,1953
68,93	0,1190
79,09	0,0756
90,00	0,0494
36,53	1,0608
33,63	1,3755
30,45	1,8683
24,59	3,4761
19,84	6,0371

cis-4-Oxyhydrindan II (b) [2]

T	η
20,00	5,04
30,00	1,59
40,00	0,626
50,00	0,289
60,00	0,157
70,00	0,0915
80,00	0,0598

Cyclohexylacetat

T	$\eta \cdot 10^5$
10,44	2853
25,49	2001
40,54	1510
59,93	1106
75,65	897

trans-α-Dekalyl-63-acetat

T	$\eta \cdot 10^5$
12,79	10558
15,61	9355
22,37	7185
30,86	5386
38,29	4330
50,48	3150
60,49	2528
69,08	2127
80,23	1744
90,31	1481

[1]) Schmp. 31°. Dargestellt durch Umsetzung des cis-4-Aminohydrindans, Acetylverbindung Schmp. 134°, mit salpetriger Säure. Reinigung über das saure Phthalat vom Schmp. 134°.

[2]) Bisher noch nicht krystallisiert erhalten. Dargestellt durch Umsetzung des cis-4-Aminohydrindans, Acetylverbindung Schmp. 94°, mit salpetriger Säure. Reinigung über das saure Phthalat vom Schmp. 145°. Messungen von R. Schlüter.

trans-α-Dekalyl 49-acetat

T	$\eta.10^5$
90,31	1598
80,92	1865
69,37	2296
59,64	2754
51,02	3357
44,79	3933
39,95	4466
35,08	5123
29,94	5986

cis-β-Dekalyl 105-acetat

T	$\eta.10^5$
32,18	7316
36,62	6320
42,16	5375
48,22	4558
59,02	3446
67,45	2860
75,14	2460
82,50	2160
90,01	1888

trans-β-Dekalyl 75-acetat

T	$\eta.10^5$
11,84	9848
11,89	9945
15,89	8609
16,05	8527
20,94	7056
25,06	6271
33,47	4860
42,56	3806
51,42	3060
60,01	2536
71,02	2059
84,94	1620

trans-β-Dekalyl 53-acetat

T	$\eta.10^5$
14,11	12283
20,17	9660
25,35	8020
33,20	6117
40,15	4983
50,07	3806
60,05	3029
68,91	2523
79,89	2053
90,22	1719

Mitteilung aus dem Laboratorium für Lack- und Farbentechnologie des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo

Die Einwirkung von Chlor auf Titandioxyd

A. V. Pamfilov, A. S. Chudjakov und E. G. Standel

Mit 2 Figuren

(Eingegangen 5. Februar 1935)

Das Verfahren des Chlorierens findet immer mehr Eingang in die Metallurgie. Insbesondere kann dieses Verfahren zur Ausscheidung des Titans aus Erzen vom Ilmenittypus mit Vorteil Anwendung finden, da das Titanchlorid ein geeigneteres Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Verbindungen bildet als das bisher verwendete Sulfat. Wir haben uns deshalb mit der Chlorierung seiner natürlich vorkommenden Verbindungen beschäftigt. Im folgenden wollen wir einstweilen über die Einwirkung von Chlor und Kohle auf künstliches Titandioxyd berichten.

Das Chlorieren wurde in einem mit Pfropfen aus Glaswolle geschlossenen Porzellanrohr in einem Nichrom-Ofen ausgeführt, der sich meist in senkrechter Lage befand. Die Chlorierungsprodukte wurden in einem Liebigschen Kühler kondensiert und in einem kleinen Würtz-Kolben aufgefangen, welch letzterer entweder direkt mit einem Gasableitungsrohr, oder mit einer Vorrichtung zum Analysieren der Abgase verbunden war. Die Ausführung des Versuches geschah folgendermaßen:

Das mit dem Versuchsmaterial gefüllte Rohr wurde bis zur nötigen Temperatur erhitzt und durch einen trocknen Luftstrom getrocknet, bis jede Spur von Feuchtigkeit entwichen war. Es folgte dann das Durchleiten des Chlorgases. Dem Titandioxyd waren geglühte Birkenholzkohle und eine geringe Menge technischen Mangandioxyds beigemengt, meist

im Mengenverhältnis: 20 g Titanoxyd, 10 g Kohle und 0,02 g MnO_2 als Katalysator. Zum Vergleich wurde eine Reihe von Versuchen ohne Katalysator durchgeführt. Der nach dem Chlorieren im Rohre verbliebene Rest wurde ausgeglüht und die nicht in Reaktion getretene Menge des TiO_2 festgestellt.

Zu den meisten Versuchen wurde das Kahlbaumsche Präparat verwendet, das 1% Wasser und geringe Spuren von Eisen enthielt. Einige Versuche wurden mit einem technischen Produkte ausgeführt, das 90% TiO_2 und 5—6% Wasser enthielt.

I. Das Chlorieren in Anwesenheit eines Katalysators. Durch eine Reihe von Versuchen wurde die optimale Chlorierungstemperatur ermittelt. Die Operation wurde in vier Stunden mit 3 Liter Chlor in der Stunde durchgeführt. Das Chlorierungsmaterial wurde in Pulverform, oder mit Wasser, oder Öl, brikettiert verwendet; die Briketts wurden getrocknet oder geglüht.

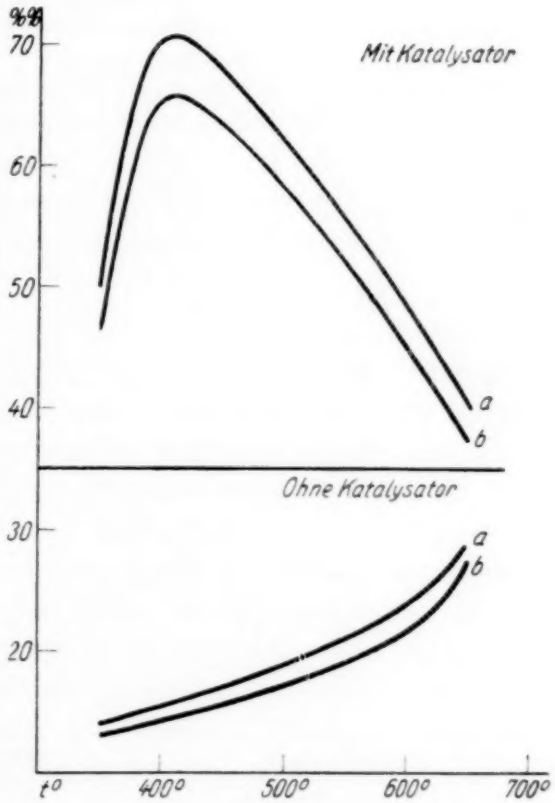


Fig. 1
a = umgesetztes TiO_2; b = umgesetztes Chlor

Aus der Tab. I und aus der entsprechenden Kurve (Fig. 1) ergibt sich als optimale Temperatur für das Chlorieren das Intervall zwischen 400—420°. Wie es scheint, bildet diese Temperatur auch die günstigsten Bedingungen für die Ausnützung des Chlors. Um uns davon zu überzeugen, unternahmen wir eine Reihe von Versuchen, bei denen das Chlor in verschiedener Zeit, aber bei derselben Temperatur von 410° zur Einwirkung gebracht wurde.

Tabelle I

Der Ausnutzungsgrad des Titans und Chlors im Verhältnis zur Reaktionstemperatur

Nr.	t^0	Der Rest des TiO_2 in g	Das Chlorierungsprodukt in % vom TiO_2	Die Ausnutzung des Chlors in %
1	350	10,12	49,4	46,2
2	380	6,78	66,1	61,3
3	400	6,00	70,0	65,1
4	420	5,95	70,3	65,6
5	450	6,60	67,0	62,2
6	520	8,00	60,0	55,9
7	650	12,00	40,0	37,3

Tabelle II

Nr.	Die Zeit in Stunden	Der Rest des TiO_2 in g	% des gechlorten TiO_2	% des verbrauchten Chlors
1	4	7,0	65,0	90,8
2	5	4,8	76,0	84,4
3	6	3,4	83,0	79,1
4	7	1,64	91,8	73,3
5	8	0,6	97,0	68,0
6	9,5	0,4	98,0	57,9

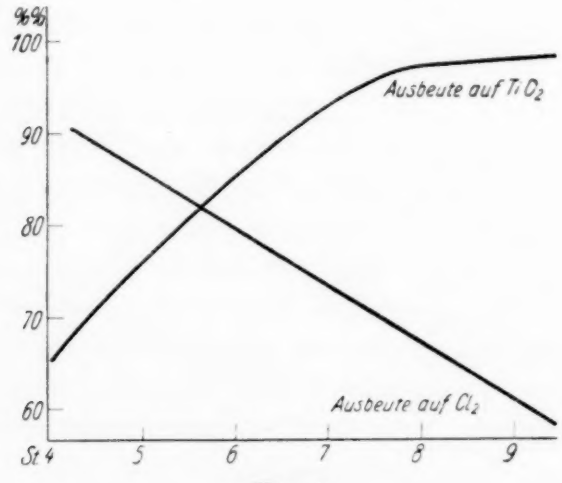


Fig. 2

Wir haben die Geschwindigkeit des Chlorstroms von 3 Liter pro Stunde auf 2 herabgesetzt, um dessen Ausnutzung zu erhöhen. Es ist uns gelungen, die Ausbeute an $TiCl_4$ bei 9,5 stündigem Einleiten des Chlors auf einen Höhepunkt zu

bringen, während die Ausnutzung des Chlorgases dabei immer unvollständiger wurde (vgl. Tab. II und Fig. 2).

II. Um die Rolle des Katalysators klarzustellen, ist eine Reihe von Chlorierungsversuchen ohne Zusatz von MnO_2 ausgeführt worden.

Tabelle III

Chlorieren ohne Katalysator

Nr.	t^0	Der Rest des TiO_2 in g	% des gechlorten TiO_2	% des verbrauchten Chlors
1	350	17,2	14,0	13,3
2	450	16,6	17,0	16,0
3	550	15,8	20,9	18,9
4	650	14,2	29,0	27,1

Tab. III zeigt eine ununterbrochene Erhöhung der Ausbeute an $TiCl_4$ sowie der Ausnutzung des Chlors mit der Steigerung der Temperatur (vgl. auch Fig. 1). Es ist auch zu ersehen, daß beim Chlorieren ohne Katalysator die optimale Temperatur eine höhere ist als beim Arbeiten mit einem Katalysator.[1])

III. Die Untersuchung der Abgase. Diese geschah in der von E. Biesalski[2]) vorgeschlagenen Anordnung folgendermaßen: CO_2 wurde in einem mit Natronkalk gefüllten Turm absorbiert. Cl und HCl wurden in 2 hintereinander geschalteten U-Röhrchen aufgefangen, die mit metall. Zn und Sb gefüllt waren. $COCl_2$ wurde in Petri-Röhren durch 10-proc. alkoholisches Kali absorbiert und durch die Gewichtszunahme sowie durch die Menge des gebildeten Chlorids bestimmt. Diese Anordnung führt zu brauchbaren Resultaten, wenn sich die Apparatur nicht etwa durch die gebildeten Produkte verstopft. Das Chlor wird vollkommen absorbiert. Ist die Holzkohle frei von Feuchtigkeit, so ist die Menge des entstehenden Chlorwasserstoffs unbedeutend. Beachtenswert ist die bedeutende Menge des gebildeten Phosgens. So erhielten wir bei einem Versuche bei 400° neben 25 g $TiCl_4$ 5 g $COCl_2$ (vgl. Tab. IV).

[1]) Die Erniedrigung der Chlorierungstemperatur durch Katalysatoren schützt das D.R.P. 334248 (1921).

[2]) Chem. Fabr. 47, 149 (1934).

Tabelle IV

Beispiel einer Analyse der Abgase

Es sind 9 Liter Chlor durchgeleitet worden = 28,5 g von den nach Absorbierung gebildeten Produkten

25 g $TiCl_4$	18,6 g Cl
4,96 g $COCl_2$	3,6 g „
0,1 g HCl	0,1 g „
0,9 g Cl	0,9 g „

Das Fehlen von 5 g, also 2 Liter Chlor, läßt sich einerseits dadurch erklären, daß die Apparatur nach vollendeter Chlorierung noch mit Chlorgas gefüllt war, das nicht entfernt wurde, anderseits war auch nicht sämtliches $TiCl_4$ zur Wägung gebracht; geringe Mengen blieben an verschiedenen Teilen der Apparatur haften.

Zusammenfassung

1. Es wurde ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Verlauf des Chlorierungsprozesses des Titandioxyds festgestellt.

2. Es wurde der Einfluß des MnO_2 als Katalysator untersucht.

3. Die Bildung bedeutender Mengen Phosgens bei der Chlorierung des TiO_2 wurde festgestellt.

Mitteilung aus dem Laboratorium des Versuchswerkes „A“
des Glawredmets zu Moskau

Quantitative spektroskopische Schnellbestimmungsmethode der Metalle

II. Mitteilung:

Spektrallinienlichtausgleicher

Von **A. P. Snessarew, N. N. Rosanow** und **P. J. Assoskow**

Mit 3 Figuren

(Eingegangen am 4. April 1935)

In unserer ersten Mitteilung[1]), in der wir die Ergebnisse der Nachprüfung eines bekannten quantitativen Spektralverfahrens der Grenzverdünnungen brachten, war vermerkt, daß wir, dem Vorschlag von K. A. Snessarew folgend, an einem neuen Spektralverfahren und einem neuen Apparat für die Lichtausgleichung der Spektrallinien mit Hilfe eines durch ein Galvanometer genau abgemessenen elektrischen Lichtes arbeiteten.

Der von uns konstruierte Apparat unterscheidet sich prinzipiell von den bis jetzt vorgeschlagenen Apparaten, z. B. von dem photoelektrischen Komparator der Spektrallinien-dichtigkeit der amerikanischen Firma Bausch & Lomb[2]) und den ihm analogen Apparaten der „General Elektrique Co.“, dem A. Hilgers-Apparat und anderen. Er besteht aus einem Spektroskop (Fig. 1), einem Lichtausgleicher, einem Rheostat, einem Galvanometer und einem Akkumulator.

Das Prinzip unseres Apparats ist folgendes: Indem wir durch das Spektroskop eine auf irgendeine Weise erhaltene

---

[1]) Dies. Journ. **141**, 327 (1934) und „Redkie Metally“ 5, 42 (1934).
[2]) „Technika“ **110** (377) vom 24. XI. 34.

Linie beobachten, den Schirm des Ausgleichers auf die entsprechende Dicke stellen und die Glühkraft der Lampe mit Hilfe des Rheostaten ändern, erhalten wir im Spektroskop ein Blickfeld eines solchen Beleuchtungsgrades, bei dem die beobachtete Linie nicht mehr sichtbar ist. Dieser Stellung entspricht, je nach der Intensität der Linie, eine bestimmte Abweichung des Galvanometerzeigers. Die minimale Angabe des Galvanometers, bei der die Linie verschwindet, dient als Maß der Linienintensität und folglich auch der Konzentration des zu bestimmenden Elementes.

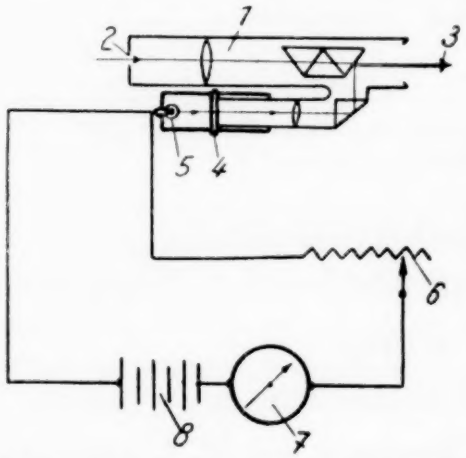


Fig. 1. Schema des Apparats für die Lichtausgleichung der Spektrallinien.
1 = Spektroskop, *2* = Schlitze, *3* = Auge, *4* = Ausgleicherschirm, *5* = Ausgleicherlampe, *6* = Rheostat, *7* = Galvanometer, *8* = Akkumulator

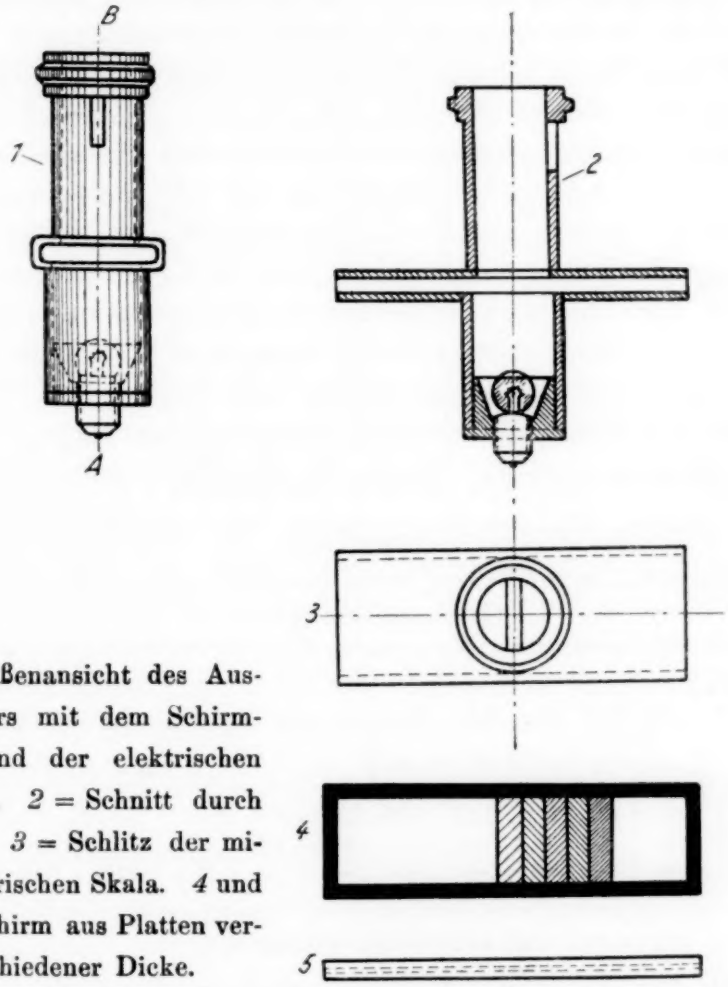
Für die Apparatur, die man leicht selbst ausführen kann, taugt ein beliebiges, mit einer mikrometrischen Skala versehenes Spektroskop (Bunsenspektroskop).

Der Lichtausgleicher (Fig. 2) besteht aus einem kurzen Messingrohr, das an dem geschlossenen Ende mit einer kleinen elektrischen Handlaternenlampe (sicherer sind Diffusionslampen) und einem verstellbaren Schirm versehen ist. Der Schirm besteht aus einem Messingrahmen, in welchen Platten aus rauchfarbenem Glas von verschiedener Dicke oder Papierblättchen (1—10 St.) eingespannt sind.

Die anzuwendende Schirmschichtendicke hängt von der Konzentration des zu bestimmenden Elementes ab. Die Bestimmung des Schirms ist eine doppelte: erstens zerstreut er das Licht und gibt im Spektroskop ein gleichmäßig beleuchtetes Blickfeld, zweitens gestattet er durch Umstellung auf verschiedene Dicken die Beleuchtungkraft zu ändern, als Ergänzung zu den Änderungen der Glühkraft des Lämpchens.

Der Ausgleicher wird auf das Röhrchen gegenüber dem Schlitz der Mikroskala, die nun entfernt werden muß, fest angesetzt.

Die Apparatur ist vorher zu standardisieren. Nach der Feststellung der Galvanometerangaben, die der uns bekannten Konzentration des zu bestimmenden Elementes entsprechen, wird die Kurve aufgezeichnet und die Bestimmung der un-



1 = Außenansicht des Ausgleichers mit dem Schirmnest und der elektrischen Lampe. *2* = Schnitt durch *A—B*. *3* = Schlitz der mikrometrischen Skala. *4* und *5* = Schirm aus Platten verschiedener Dicke.

Fig. 2. Lichtausgleicher

bekannten zu untersuchenden Probe bei strenger Beobachtung der Standardbedingungen durchgeführt. Nach der Kurve wird der Gehalt des zu bestimmenden Elementes gefunden.

Bestimmungsmethode

Das Verfahren und der Apparat wurden bei Lithium-, Natrium- und Bariumbestimmungen geprüft.

Für die Lösungen mit Lithiumgehalt von 1,6—0,0008 g/l wurden die Galvanometerangaben bestimmt (vgl. Tab. 1). Das Spektrum wurde mit Hilfe der Standardflamme des Bunsenbrenners (Bartellampe ist auch geeignet) und der Platindrahtspirale erhalten, wie in unserer ersten Mitteilung beschrieben.

Bei der Bestimmung der Galvanometerabweichungen wurde für die schwächste Lösung die dickste Papierschicht im Schirm benutzt. Bei dicker Schicht ist die ins Spektroskop eindringende Lichtenergiemenge so gering, daß eine bedeutende Glühkraft der Lampe notwendig ist, um die Linie unsichtbar zu machen. Dieses erhöht die Genauigkeit der Bestimmung. Nachdem die Kurve aufgezeichnet war und die Galvanometerangaben für Lösungen unbekannter Konzentration ermittelt, wurde der Lithiumgehalt nach dem Diagramm aufgefunden. Zur Nachprüfung der Apparatur werden von Zeit zu Zeit Bestimmungen mit Lösungen bekannter Konzentration vorgenommen; solche Lösungen müssen immer bei der Hand sein.

Tabelle 1

Verhältnis zwischen der Konzentration der LiCl-Lösungen in g/l und den Galvanometerangaben

Konz. g/l / Schirmdicke	1,6	0,8	0,2	0,16	0,08	0,016	0,012	0,008	0,0016	0,0012	0,0008
1	134	125	119	114	109	102	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	130	124	120	111	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	135	120	115	112

Natriumbestimmung

Bei der Natriumbestimmung muß in Betracht gezogen werden, daß seine Linie, wie bekannt, stets sichtbar bleibt. Aus diesem Grunde wird man damit rechnen müssen, daß einer gewissen Natriumkonzentration nicht diejenige Galvanometerangabe entspricht, bei der die Linie verschwindet, sondern der Unterschied zwischen dieser Angabe und der des blinden Versuches, bei dem die Natriumlinie von den in der Luft enthaltenen Spuren im Moment der Bestimmung erhalten wird. Für Natrium ist also notwendig jedesmal vorher den Nullpunkt des Apparats festzustellen.

In folgender Tab. 2 sind die wiederholten dem Nullpunkt entsprechenden Bestimmungen der Galvanometerangaben zusammengefaßt, so wie die der Natriumkonzentrationsbestimmungen.

Tabelle 2

NaF-Konzentrationen in g/l und die Galvanometerangaben. Schirm Nr. 3; Flammenspektrum

Bestimmungs-nummer	Konz. NaF in g/l	Galvanometer-angaben	Nullpunkt	Unterschied
1	0,040	104	88	16
2	0,030	96	88	8
3	0,020	90	88	2
1	0,40	106	90	16
2	0,30	98	90	8
3	0,20	91	90	1
1	0,40	100	84	16
2	0,30	95	86	9
3	0,20	92	90	2

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, stimmen die Zahlen der wiederholten Bestimmungen gut überein. Bedeutend größere Abweichungen sind bei dem Funkenverfahren mit Hilfe einer kleinen Rumkorfrolle zu beobachten. Die größten Abweichungen erreichen 7—8 Galvanometerteilungen. Da aber die Ablesungen rasch (2—3 Ablesungen pro Minute) durchgeführt werden müssen, so kann eine genügende Genauigkeit durch Mittelung der Werte erreicht werden, wie aus Tab. 3 zu ersehen ist.

Tabelle 3

Galvanometereichung für Natriumbestimmungen. Funkenspektrum. Schirm 5

Bestimmungs-nummern	Galvanometerangaben bei Konz. in mg/l			
	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}21 \cdot 10^{-2}$	$0{,}28 \cdot 10^{-2}$	$0{,}35 \cdot 10^{-2}$
1	97	120	122	132
2	97	112	122	134
3	100	113	124	132
4	93	119	122	133
5	97	113	124	136
6	97	118	122	132
7	97	120	129	133
8	98	120	124	136
9	98	112	129	136
10	92	113	129	136
Mittelwert	96,6	116,0	124,7	134,0

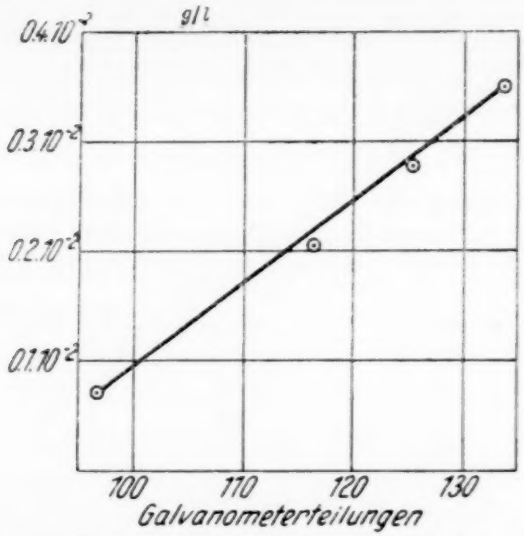


Fig. 3. Kurve der Abhängigkeit zwischen den Galvanometerangaben und der Natriumkonzentration

In Tab. 4 sind die Ablesungen der Galvanometerangaben für verschiedene Chlorbariumkonzentrationen angegeben. Auch in diesem Falle wächst die Mittelangabe mit der Konzentration.

Tabelle 4

Galvanometereichung für Bariumbestimmungen. Funkenspektrum. Schirm 4

Bestimmungs-nummer	Galvanometerangaben bei Konz. in g/l			
	3,20	2,66	2,28	2,00
1	132	130	106	102
2	130	116	109	105
3	138	110	114	103
4	134	134	116	105
5	133	128	126	108
6	142	131	120	104
Mittelwert	134,5	124,8	115,1	104,1

Schon in dieser Ausgestaltung kann die beschriebene Methode mit Erfolg bei rasch durchzuführender Kontrolle einiger Betriebsoperationen, z. B. Auslaugen, Waschen von Sedimenten u. dgl. angewandt werden.

Zweck unserer weiteren Arbeit wird sein, die Bestimmungsgenauigkeit zu erhöhen und die Konstruktion des Apparates weiter zu entwickeln. Dies wird den Gegenstand unserer nächsten Mitteilung bilden.

An der Arbeit beteiligte sich Laborant W.N. Petschenkina.

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

VIII. Mitteilung:

Zur Auffassung der Substitution aromatischer Verbindungen als polare Erscheinung oder als homopolarer Kopplungseffekt

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 10. April 1935)

In den letzten Jahren ist die Frage nach den inneren Ursachen der Erscheinungen, die bei der Substitution aromatischer Verbindungen empirisch ermittelt wurden, vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchungen geworden und hat zur Aufstellung einer Reihe Hypothesen geführt (1).

Derzeit stehen sich zwei moderne Anschauungen gegenüber, von denen die eine, hauptsächlich vertreten durch R. Robinson (2) den Ablauf chemischer Reaktionen als bedingt ansieht von induktiven und elektromeren Effekten, die bei der Anwesenheit ionoider (kationoider und anionoider) Reagentien zu bestimmt gerichteter Substitution führen. Kurz gesprochen handelt es sich um eine Theorie der elektropolaren Gegensätze.

Die zweite Auffassung, die O. Schmidt entwickelte (3), lehnt das Auftreten derartiger Polaritäten und diese als Ursache des Reaktionsverlaufes ab. Dieser wird vielmehr bestimmt durch den besonderen aromatischen Zustand mit sechs gekoppelten B-Elektronen. Demnach werden die Substitutionsverhältnisse bestimmt durch die Symmetrieverhältnisse des B-Elektronenringes bzw. durch Einzelelektronen mit nicht abgesättigtem Spin.

Der grundsätzliche Unterschied der beiden Auffassungen besteht demnach darin, daß nach der ersten für das Zustande-

kommen der Substitution ionoide Zustände verantwortlich sind. Nach der zweiten Auffassung ist entscheidend die Anwesenheit von aromatischen B-Elektronen mit ungekoppeltem Spin.

Die Theorie von O. Schmidt führt als halbquantitative Methode zu brauchbaren Ergebnissen bei der Bestimmung der inneren Energieverhältnisse bei aromatischen Verbindungen.

Die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen von R. Robinson läßt quantitative bzw. halbquantitative Aussagen nicht zu, bzw. ist gezwungen, die tatsächlichen Verhältnisse als Resultierende mehrerer Effekte zu erklären.

Erscheint sonach die Schmidtsche Theorie theoretisch besser begründet als die Robinsonsche, so muß dennoch auf die Schwierigkeiten hingewiesen werden, die sich bei der Anwendung der Schmidtschen Theorie zur Erklärung der Substitutionserscheinungen bei aromatischen Verbindungen, für die sie ja geradezu bestimmt sein sollte, ergeben.

Es scheint daher notwendig, die beiden Theorien genauestens auf ihre Brauchbarkeit zu überprüfen, wobei von vornherein weder für die eine, noch für die andere Stellung genommen wird.

Er gibt eine ganze Reihe von Erscheinungen, die durch die Theorie eine Erklärung finden müssen, so daß es sich empfiehlt, die Besprechung an Hand größerer Gruppierungen systematisch vorzunehmen.

Daß ich mich hier auf die Besprechung der aromatischen Substitution beschränke, hat seinen Grund darin, daß Schmidt seine Anschauungen ausdrücklich nur auf das aromatische Molekül beschränkt.

A. Die Substitutionserscheinungen in der aromatischen Reihe

Das allgemeine Schema für den Verlauf der Sulfurierung und Nitrierung wird dargestellt durch die Gleichung:

$$R.H + HO.S = R.S + H_2O\,.$$

In beiden Fällen erfolgt also Substitution eines Wasserstoffatoms durch den Rest der Säure, der nach Abzug eines Hydroxyls, das mit dem Wasserstoff Wasser bildet, verbleibt. Es sind dies die beiden Substituenten NO_2 und SO_3H.

Die Besprechung der Chlorierung wird hier bewußt unterlassen, weil diese Substitution fast immer unter abnormalen Bedingungen, nämlich in Gegenwart eines Katalysators, verläuft.

Der Verlauf der Sulfurierung und Nitrierung in dieser allgemeinen Form ist nach beiden Theorien ohne weiteres erklärbar. Ebenso lassen beide Theorien verstehen, warum die einzelnen Substituenten nach meta- bzw. nach o, p-Stellungen dirigieren. Die Verhältnisse liegen jedoch viel komplizierter und sind durch die Substitutionsregeln, die höchstens als Faustregeln gelten können, nur sehr oberflächlich wiedergegeben. Bereits früher (4) habe ich darauf hingewiesen, daß sogar die Sulfurierung und die Nitrierung grundsätzlich verschieden zu verlaufen scheinen, daß daher ein grundlegendes Neustudium dieser Erscheinungen notwendig ist. In der folgenden Abhandlung (5) wird darüber berichtet werden. Hier aber kann festgestellt werden, daß im allgemeinen nur die Sulfogruppe bei ihrem Eintritt den Substitutionsregeln gehorcht. Die Nitrierung hingegen wird weitgehend bestimmt durch die Selbstdirektion der Nitrogruppe (6).

Es ist fraglos, daß eine derartige Selbstorientierung nur verständlich wird durch den besonderen Charakter der einzelnen Stellungen des aromatischen Moleküls. Denn selbst wenn die Nitrogruppe diese auswählende Neigung hätte, wäre es unverständlich, weshalb sie nicht immer auftritt. Dies bedeutet aber, daß die einzelnen Stellungen des aromatischen Moleküls sich grundsätzlich verschieden verhalten können, wofür wohl die Theorie der elektrischen Gegensätze, nicht aber die Anschauungen Schmidts eine Erklärung ermöglichen.

Es muß hier auf Einzelheiten verzichtet werden, die aus der nachfolgenden Arbeit zu ersehen sind. Hier sei nur betont, daß nach Schmidt im Molekül des Nitrobenzols die Verhältnisse nach I wiedergegeben werden, daß also lediglich in 3- bzw. 5-Stellung eine Weitersubstitution möglich ist, weil nur dort ein unstabiles, d. h. nicht abgesättigtes B-Elektron vorhanden ist. Daß trotzdem nicht ausschließlich meta-Substitution erfolgt, erklärt Schmidt durch die räumliche Lage der Sauerstoffe im bereits eingetretenen Substituenten. Weshalb aber erfolgt die normale Substitution dann fast ausschließlich in ortho-

Stellung zum hemmenden Substituenten? Warum aber erfolgt sie vor allem bei den o-disubstituierten Benzolen mit gleichen Substituenten ausschließlich oder weitgehend in der 3-Stellung, die Sulfurierung dagegen in der 4-Stellung?

Des weiteren kann die Schmidtsche Theorie keine Erklärung geben für die Oxydationswirkung der Schwefelsäure bzw. des Schwefeltrioxyds an bestimmten Stellen des Moleküls, die zu Schwefligsäureestern von Phenolen führt (7).

I

II

Die Ergebnisse des eingehenden Studiums der Sulfurierung und Nitrierung aromatischer Verbindungen, selbst der einfachen Monosubstitutionsprodukte des Benzols, zeigen, wie behutsam man bei der Auswertung der bis heute vorliegenden Tatsachen vorgehen muß. Das Versuchsmaterial ist meist für die Aufstellung von Gesetzen und Theorien zu ungenau und wurde auch meist nicht für diesen Zweck gesammelt. Zur Klärung dieser Fragen ist daher vorerst die Schaffung genügender experimenteller Unterlagen, vor allem reaktionskinetischer Daten, notwendig, weshalb ich das genaue reaktionskinetische Studium der einfachen Substitutionsreaktionen in meinem Institut aufgenommen habe und hoffe, bald exakte Messungen zur Verfügung zu haben.

B. Anionoide Substitution

Es ist eine ganze Reihe von Reaktionen bekannt, die als Substitution angesehen werden müssen, und bei denen der Eintritt der Substituenten entgegen den Regeln erfolgt. Es sei hier nur erwähnt: die Umsetzung von Hydroxylamin mit m-Dinitrobenzol unter Bildung des 2,4-Dinitranilins und des Dinitro-m-phenylendiamins (8); die Bildung von o-Nitrophenol aus Nitrobenzol mittels Alkali (9) die Amidierung des Pyridins durch Natriumamid (10) und die Entstehung von p-Nitrophenylcarbazol (11).

Hierher gehört weiter die in der folgenden Abhandlung besprochene Oxydation mittels Schwefeltrioxyd.

In allen diesen Fällen erfolgt Substitution in Stellungen, die nach der Schmidtschen Theorie nicht reaktiv sein sollten. Alle diese Reaktionen aber läßt die Theorie der polaren Gegensätze ohne Schwierigkeit verständlich erscheinen.

C. Die Weitersubstitution quartärnärer Ammoniumsalze und des Benzotrichlorids

O. Schmidt weist selbst auf die Schwierigkeit einer Erklärung indirekt hin, wo er die Weitersubstitution der Phenyltrimethylammoniumsalze behandelt.

Es ist das bleibende Verdienst D. Vorländers (12), diese Versuche ausgeführt zu haben, weil sie für die Klärung vieler Fragen von ausschlaggebender Bedeutung sind. Es ist überhaupt bedauerlich, daß die Vorländerschen Anschauungen zu wenig durch Bearbeitung von verschiedenen Seiten zum Ausgangspunkt einer Weiterentwicklung unserer Vorstellungen über die Substitution aromatischer Verbindungen in Deutschland gemacht wurden. Stellen sie doch im ungünstigsten Falle eine Grundlage dar, von der aus sich neue Gesichtspunkte zur Behandlung des Substitutionsproblems hätten gewinnen lassen.

In einer folgenden Abhandlung wird über die Versuche zur Sulfurierung des Benzalchlorids und des Benzotrichlorids berichtet werden. Hierbei erhält man im ersten Falle ein Gemisch von ortho-, meta- und para-Sulfosäure, im letzteren ausschließlich die m-Sulfosäure. Da die Sulfurierung in weit höherem Maße geeignet ist, die Direktionswirkung einer Gruppe festzustellen, ist auch hier eine Bestätigung des Überganges der Direktionswirkung in der Reihe:

$$CH_3—CH_2Cl—CHCl_2—CCl_3$$

möglich gewesen. Eine Erklärung dieser Erscheinungen ist mit Hilfe der Schmidtschen Anschauungen für das Benzotrichlorid möglich, da dieselben Überlegungen gelten können, wie bei der Behandlung der Ammoniumsalze.

Hingegen ergeben sich Schwierigkeiten bei der Behandlung des Benzalchlorids und Benzylchlorids. Auch in diesen beiden Fällen kann eine Kopplung der B-Elektronen des aromatischen Ringes mit denen der Halogene erfolgen. Doch entstehen in

beiden Fällen bei der Nitrierung, und beim Benzalchlorid auch bei der Sulfurierung, ebenso übrigens beim Toluol, alle drei möglichen Isomeren. Nach Formel I und II aber könnte sie zwar in o, p-Stellung oder in m-Stellung erfolgen, nicht aber in allen drei Stellungen zugleich.

Auch in diesem Falle genügen die Vorstellungen der Theorie des polaren Reaktionsverlaufes, wenn man erkennt, daß Methyl, CH_2Cl und $CHCl_2$ nur schwach polarisierende Substituenten darstellen. In diesen Fällen ist dann eben auch die Polarisation der einzelnen Stellungen des Moleküls nur gering und Einwirkungen durch den neu eintretenden Substituenten weitgehend zugänglich. Man kann in diesen Fällen dann tatsächlich von einer „Selbstdirektion der Substituenten" sprechen, die aber nicht nur für die Nitrogruppe als eine Ausnahme auftritt, sondern auch für die Sulfogruppe gilt.

Man erkennt auch, daß der quantitative Verlauf der Weitersubstitution dieser Verbindungen (Tab. 1, S. 250) sich gut verstehen läßt.

D. Einteilung der Substituenten

Die von O. Schmidt angenommene Einteilung der Substituenten in gesättigte und ungesättigte, weiter in indirekt und direkt eintretende ist nur sehr allgemein gültig und sollte nicht anerkannt werden. Die Gründe hierfür seien kurz zusammengefaßt.

Die gesättigten Substituenten gehorchen der Regel nur teilweise, so die Halogene. Nicht oder nur mit großen Einschränkungen gehorchen ihr CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$, $N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_3$, CCl_3.

Zu den gesättigten Substituenten gehören auch OH, NH_2, NHR, bei denen die Substitution über eine Vorsubstitution im Substituenten erfolgen soll. Hierzu ist zu sagen, daß die hierfür vorliegenden Beweise nicht stichhaltig sind, da auch das Auftreten solcher Zwischenprodukte noch kein Beweis für den tatsächlichen Verlauf der Substitution ist. Es soll die Möglichkeit dieses Reaktionsverlaufes nicht geleugnet werden, ebenso aber kann das Gegenteil nur angenommen werden. Jedenfalls scheint eine solche Möglichkeit nicht genügend zur Aufstellung eines Schemas.

Auch in der Reihe der ungesättigten Substituenten zeigen sich Unstimmigkeiten, da C=C nach o,p-Stellungen dirigiert, statt nach meta. Es ließen sich noch weitere Beispiele anführen, die zeigen, daß dieses Einteilungsschema absolut unzuverlässig ist und außerdem jeder Erklärungsmöglichkeit für die Ursachen der Wirkungen Widerstand leistet.

Alle diese Schwierigkeiten schwinden sofort, sobald man die von D. Vorländer zuerst vertretene Auffassung, mit gewissen Ergänzungen, wie sie von R. Robinson gemacht wurden, zur Einteilung der Substituenten heranzieht (1). Selbst wenn hierdurch eine Umstellung der Bezeichnungsweise positiv und negativ notwendig wäre, würde sie sich vertreten lassen durch die didaktischen Vorteile, die ihre Ableitung aus polaren Vorstellungen bietet. Dies ist bei Verwendung der Ausdrücke anionoid und kationoid aber gar nicht notwendig.

Jedenfalls erscheint es notwendig, die Frage nach der Bezeichnung der Substituenten in bezug auf ihre Direktionswirkung endlich einheitlich zu klären, wobei wohl die von O. Schmidt benutzte, veraltete und seinerzeit empirisch ermittelte Bezeichnungsweise nicht mehr in Frage kommen wird.

E. Zusammenfassung

Die von O. Schmidt entwickelten Anschauungen über die Ursache der dirigierenden Wirkungen bei der aromatischen Substitution sind in der derzeitigen Form nicht geeignet, die Tatsachen befriedigend zu erklären.

Die von verschiedener Seite entwickelte, von R. Robinson zusammengefaßte Ionentheorie organisch-chemischer Reaktionen läßt eine Erklärung der aromatischen Substitutionserscheinungen zu.

F. Kritische Bemerkungen

Die Ursache für das Versagen der Schmidtschen Anschauungen ist, daß sie die Grundlage der Theorie, die statischen Verhältnisse des aromatischen Moleküls, auch auf die Dynamik der Reaktionsabläufe anzuwenden sucht. Die Richtigkeit der Berechnungen bzw. deren gute Übereinstimmung mit dem Versuch bei der Behandlung der Kohlenwasserstoffe läßt die Anschauungen Schmidts als wertvollen Beitrag zum aro-

matischen Problem erscheinen. Das Versagen bei der Bestimmung des Reaktionsverlaufes zeigt aber, daß das aromatische Molekül bei Reaktionen aus seinem stationären Zustand in einen angeregten übergeht, wofür vor allem ja die Tatsache spricht, daß bei verschiedener Substitution ein und desselben aromatischen Körpers die Reaktionsprodukte zwar in den gleichen Stellungen, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen entstehen (z. B. Tab. 1).

Tabelle 1

Substituent	nitriert			sulfuriert		
	o	p	m	o	p	m
Br	38	62	—	—	100	—
CH_3	56	41	3	15	80	5
CH_2Cl	41	55	4	—	—	—
$CHCl_2$	23	43	34	10	60	30
CCl_3	1	14	75	—	—	100
COOH	18	1	81	—	—	100

Hierher gehört auch der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf der Reaktionen. Es läßt sich bei der relativ großen Entfernung der Lösungsmittelmoleküle von den Molekülen der Reaktionspartner ein Kupplungseffekt zwischen beiden Molekülarten nicht erwarten. Polare und polarisierende Wirkungen spielen hier sicherlich die Hauptrolle.

Die Elektronentheorie organisch-chemischer Reaktionen läßt zwar eine Erklärung der Tatsachen zu, besitzt aber den Nachteil, mit hypothetischen Vorstellungen zu arbeiten. Dies ist auch der Grund, weshalb sie präzise oder gar mathematische Voraussagen nicht zuläßt. Sie stellt eine ausgesprochen dynamische Theorie dar, die vorläufig eine gute Erklärungsmöglichkeit bildet.

Eine theoretische Begründung dieser Theorie ist wohl nicht so bald zu erwarten, so lange unsere Kenntnisse vom Atom und Molekül mathematisch kaum faßbar sind. Ihre Vorstellungen vom polaren Ablauf der Reaktionen sind vertretbar, zumal wenn sie Reaktionen zu verstehen gestatten, die ansonsten allen Erfahrungstatsachen widersprechen.

Im ganzen aber muß betont werden, daß es sich eben nur um Theorien und nicht um Gesetze handeln kann und

daher Kritik und Stellungnahme sich im Rahmen experimenteller Erfahrungen halten müssen. Dies zwingt aber dazu, auch im Schrifttum Stellung zu nehmen.

Schrifttum

1. Zusammenfassungen vgl. bei W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Leipzig, 1931, vgl. auch 2 u. 3.
2. R. Robinson, Versuch einer Elektronentheorie organisch-chem. Reaktionen in der Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1932.
3. O. Schmidt, Ber. **67**, 1870 (1934).
4. Dies. Journ. [2] **137**, 164 (1933).
5. Dies. Journ. [2] **142**, 252 (1935).
6. J. Obermiller, dies. Journ. [2] **89**, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. **27**, 37 (1914).
7. R. E. Schmidt, dies. Journ. [2] **43**, 237 (1891).
8. Meisenheimer u. Witte, Ber. **36**, 4164 (1903); Meisenheimer u. Patzig, Ber. **39**, 2533 (1906).
9. Wohl, Ber. **32**, 3486 (1899).
10. Tschitschibabin u. Zeide, Journ. Russ. Phys. Chem. Soc. **46**, 1216 (1914).
11. G. u. M. Montmollin, Helv. chim. Acta **6**, 94 (1923).
12. Ber. **52**, 263ff. (1919).
13. Vgl. Anm. 2.

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

IX. Mitteilung:

Die Sulfurierung von Benzalchlorid und Benzotrichlorid

Von **Karl Lauer**

(Eingegangen am 15. April 1935)

D. Vorländer und E. Sprenckels[1]) haben die Nitrierung des Benzotrichlorids durchgeführt und hierbei als Hauptprodukt das m-Nitrobenzotrichlorid in einer Ausbeute von etwa 75% erhalten. Daneben entstehen ungefähr 24% p-Nitro-benzotrichlorid, der Rest ist o-Derivat, das qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Da bekanntlich die Sulfurierung in weit höherem Maße geeignet ist, die Direktionswirkung einer Gruppe festzulegen, weil bei ihr die Erscheinung der „Selbstorientierung" der Nitrogruppe nicht zu beobachten ist, schien es reizvoll zu versuchen, das Benzotrichlorid direkt zu sulfurieren.

Benzotrichlorid wird durch Schwefelsäure rasch gespalten und in Benzoesäure übergeführt[2]). Es waren daher besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen, die diese vorzeitige Spaltung verhindern und die direkte Sulfurierung des Benzotrichlorids sicherstellen sollten.

Die Sulfurierung wurde daher mittels Schwefeltrioxyd bei niedriger Temperatur ausgeführt. Sie gelingt verhältnismäßig leicht, was an sich schon als Beweis gelten kann für die Sulfurierung des Benzotrichlorids, da sich Benzoesäure nur bei viel höherer Temperatur sulfurieren läßt. Man kann ver-

[1]) Ber. 52, 315 (1919).

[2]) W. Jennsen, Ber. 12, 1495 (1879).

schieden verfahren, indem man z. B. festes Schwefeltrioxyd in das Benzotrichlorid einträgt. Hierbei besteht allerdings die Gefahr, daß Schwefelsäure mit zur Reaktionsmasse gelangt. Es ist daher am vorteilhaftesten und sichersten, gasförmiges Schwefeltrioxyd in geschlossener Apparatur in das Benzotrichlorid einzuleiten, wie es im Versuchsteil beschrieben wird. Für eine einwandfreie Sulfurierung ist die Abwesenheit von Feuchtigkeit bzw. Schwefelsäure natürlich wichtig.

Das Benzotrichlorid färbt sich bei Anwesenheit von Schwefeltrioxyd schon bei Zimmertemperatur rotbraun, ohne daß nennenswerte Erwärmung auftritt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Masse zähflüssig.

Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte in der Weise, daß das Reaktionsprodukt im Vakuum vorsichtig von flüchtigen Stoffen befreit wurde. Man erhält so eine durch nicht verbrauchtes Schwefeltrioxyd stark saure Flüssigkeit, die bei 70 bis 80° (60 mm) übergeht und nicht weiter untersucht wurde. Dann ist alles Flüchtige entfernt, da man bis 180° (60 mm) erhitzen kann, ohne daß weitere Destillation erfolgt.

Der Destillationsrückstand ist ein dunkelgefärbtes, zähes Öl, das mit Wasser versetzt, sich an der Oberfläche sehr rasch in gelbe Krystalle verwandelt, die das Öl lange Zeit unverändert einschließen. Beim Kochen mit Alkalien geht alles mit brauner Farbe in Lösung, aus der beim Ansäuern bräunliche Flocken der Sulfobenzoesäure erhalten werden.

Die isolierten Reaktionsprodukte erwiesen sich als reine m-Sulfobenzoesäure. Alle unsere Versuche, die p- oder o-Sulfobenzoesäure zu fassen, mißlangen. Die Menge der entstandenen isomeren Sulfosäuren kann also nur sehr klein gewesen sein, so daß man wohl behaupten kann, daß praktisch ausschließlich die meta-Sulfurierung erfolgt.

Daß das Benzotrichlorid selbst und nicht vorher entstandene Benzoesäure bei der von uns eingeschlagenen Arbeitsweise sulfuriert wird, ist bereits aus der vorerwähnten leichteren Sulfurierbarkeit anzunehmen. Dies entspricht auch der Reihenfolge der Substituenten in der Reihe der Reaktionsbeschleuniger, wonach das Benzotrichlorid zwischen Benzoesäure und Toluol zu stehen kommt. Außerdem ist die zähe, ölige Konsistenz des Reaktionsproduktes nur so verständlich,

da sich die Sulfobenzoesäure durch einfaches Umfällen leicht in krystallisierter Form erhalten läßt. Durch angenäherte Bestimmung des Schwefeltrioxyds ist auch festgestellt worden, daß nur sehr geringe Mengen für die Oxydation hätten verbraucht sein können, da von 105% d. Th. Schwefeltrioxyd etwa 90% als Sulfobenzoesäure erhalten wurden und außerdem nennenswerte Mengen bei der Vakuumdestillation übergingen.

Da die Sulfurierung des Benzotrichlorids verhältnismäßig ohne große Schwierigkeiten durchführbar war, wurde versucht, auch das Benzylchlorid und Benzalchlorid in ähnlicher Weise zu sulfurieren. Die Versuche mit Schwefeltrioxyd führten vorläufig nicht zum Ziele. Mit beiden Körpern reagiert das Schwefeltrioxyd in anderer Weise, wobei starker Geruch nach Schwefeldioxyd für Oxydationen spricht.

Es gelang aber, Benzalchlorid mit Schwefelsäuremonohydrat zu sulfurieren, wobei allerdings die Ausbeute nicht befriedigend ist. Ungefähr 60% des verwendeten Benzalchlorids werden als nicht sulfurierter Körper erhalten, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde. Die Trennung der entstandenen isomeren Sulfosäuren gelang nicht direkt, sondern erst nach Überführung in die entsprechenden Sulfo-benzoesäuren.

Das Benzalchlorid wurde in Schwefelsäuremonohydrat bei 40—50° eingetropft und mehrere Stunden gerührt. Die Aufarbeitung wurde so vorgenommen, daß zuerst mit Eiswasser verdünnt und geschüttelt wurde, wobei ein Teil des Reaktionsgemisches in Lösung ging. Dieser wasserlösliche Anteil scheidet sich beim Einengen der Lösung im Vakuum als zähes Öl wieder aus. Dieses ist gegen organische Lösungsmittel beständig, läßt sich aber durch Umkrystallisieren oder Umfällen nicht reinigen oder trennen. Durch mehrstündiges Kochen mit Calciumcarbonat wurde ein öliger Körper erhalten, der der Trennung ebenfalls hartnäckigen Widerstand leistet. Seine Analysenwerte sprechen für ein Gemisch der Sulfo-benzaldehyde.

Durch quantitative Zersetzung der Sulfobenzaldehyde mittels Benzoylsuperoxyd[1]) wurde dieses Öl in ein Gemisch der Sulfobenzoesäuren mit Benzoesäure übergeführt, dessen Zerlegung nach bekannten Methoden möglich ist. Das so er-

[1]) A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. **33**, 1569 (1900).

mittelte Verhältnis der entstandenen Sulfo-benzoesäuren ist nicht absolut genau, dürfte aber dem tatsächlichen Verhältnis genügend entsprechen. Vor allem gelang es zu zeigen, daß die p-Sulfo-benzoesäure als Hauptprodukt der Sulfurierung entsteht.

Die gefundenen Verhältnisse stimmen im allgemeinen gut überein mit den bei der Nitrierung dieser Körper beobachteten. Aus Tab. I erkennt man den allmählichen Übergang der Direktionswirkung in der Reihe: CH_3—CH_2Cl—$CHCl_2$—CCl_3.

Tabelle I

Substituent	Nitrierung			Sulfurierung		
	o	p	m	o	p	m
CH_3 [1]	56	41	3	15	80	5
CH_2Cl [1]	41	55	4	—	—	—
$CHCl_2$ [1]	23	43	34	10	60	30
CCl_3 [2]	1	14	75	—	—	100

Was an diesen Verbindungen auffällt, ist die Tatsache, daß bei ihnen nicht nur die Nitrogruppe, sondern auch die eintretende Sulfogruppe den Substitutionsregeln nicht zu gehorchen scheint. Toluol und Benzalchlorid geben bei der Sulfurierung mittels Schwefelsäure alle drei möglichen isomeren Sulfosäuren und es ist fraglos, daß sich auch das Benzylchlorid so verhält, falls es einmal gelingt, es zu sulfurieren.

Dies zwingt zum Schluß, daß es sich bei den Unterschieden bei der Weitersubstitution aromatischer Körper, die beim Eintritt der Sulfogruppe und der Nitrogruppe auftreten, nicht um grundsätzliche handeln kann, sondern daß quantitative Unterschiede beobachtet werden. Bedenkt man, daß die Nitrierung im allgemeinen bei viel niedrigeren Temperaturen verläuft als Sulfurierungen, so ist dieser Unterschied leicht verständlich.

Daneben aber treten auch Erscheinungen auf, die darauf hinweisen, daß mit quantitativen Unterschieden allein die experimentellen Tatsachen nicht befriedigend erklärt werden

---

[1] A. F. Holleman und T. Vermeulen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **33**, 15 (1914).

[2] Vgl. Anm. 1, S. 252.

können, so daß die endgültige Lösung der Fragen durch weitere Versuche erst gesucht werden muß.

Versuchsteil

Sulfurierung des Benzotrichlorids

In 15 g frisch destilliertes Benzotrichlorid (Sdp. 129° bei 60 mm), die am besten direkt in das Reaktionsgefäß, einen Claisenkolben, destilliert werden, leitet man bei Zimmertemperatur etwa 6 g Schwefeltrioxyd ein. Dieses wird aus Oleum abdestilliert und geht durch eine Waschflasche, die mit Glaswolle zum Zurückhalten von Schwefelsäuretröpfchen gefüllt ist. Dauer des Einleitens etwa 2 Stunden. Bald nach Beginn färbt sich der Kolbeninhalt braunrot, die Temperatur steigt um etwa 5—10°. Nach beendetem Einleiten wurde 48 Stunden stehen gelassen und dann unter Ausschluß feuchter Luft im Vakuum destilliert. Bei 70—80° und 60 mm gehen etwa 10 ccm einer gelben, öligen Flüssigkeit über.

Der Kolbenrückstand, ein zähes, dunkles Öl, gibt, im Vakuum bis 170° erhitzt, keine flüchtigen Bestandteile mehr ab. Beim Versetzen mit Wasser tritt an der Berührungsstelle Verfestigung ein, das Innere des Produktes bleibt bei tagelangem Stehen mit Wasser weich. Beim Kochen mit Alkalien tritt Lösung ein. Die braune Lösung scheidet beim Ansäuren gelbe Flocken aus, die durch Umkrystallisieren in gedrungenen Krystallen erhalten werden.

Diese Krystalle zeigen, ebenso wie die daraus hergestellten Salze, alle Eigenschaften der m-Sulfo-benzoesäure. Schmp. 97 bis 98°, nach dem Trocknen bei 160° steigt der Schmelzpunkt auf 140—141°.

0,1222 mg Subst.: 0,1403 g $BaSO_4$.

$C_7H_6O_5S$ Ber. S 15,84 Gef. S 15,72

Bei der Herstellung der freien Säure wurde Salzsäure verwendet, so daß nach dem Filtrieren der Säure durch Eindampfen des Filtrates eine mineralsäurefreie feste Masse gewonnen werden konnte, in der sich isomere Sulfosäuren hätten befinden müssen. Dieser Rückstand, bei 160° getrocknet, schmilzt bei 140° und zeigt beim Mischen mit m-Säure keine Depression.

Sulfurierung des Benzalchlorids

10 g frisch destilliertes Benzalchlorid (Sdp. 118° bei 60 mm) werden innerhalb 2 Stunden in 50 g Schwefelsäure-Monohydrat eintropfen gelassen, wobei die Temperatur bis gegen 35° steigt. Nach mehrtägigem Stehen wurde mit 2-mal je 50 ccm Eiswasser gut durchgeschüttelt, wobei ein Teil des sich auf Wasserzusatz abscheidenden Öles in Lösung geht.

Der wäßrige Auszug wurde zur Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumcarbonat versetzt und aufgekocht, kochend vom Bariumsulfat filtriert und im Filtrat mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Das Filtrat vom neuerlich gefällten Bariumsulfat wurde mit Salzsäure versetzt und auf 15 ccm eingeengt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Öl ab, das vom Wasser getrennt, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet wurde. Ausbeute: 3,9 g.

0,1550 g Subst.: 0,0745 g $BaSO_4$; 0,0916 g AgCl

$C_7H_6O_5Cl_2S$	Ber.	S 13,33		Cl	29,19
	Gef.	„ 13,18		„	29,11

Die Analysenwerte stimmen genau auf Benzalchlorid-sulfosäure. Das Öl löst sich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Äther leicht und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösungen unverändert.

Die Benzalchlorid-sulfosäuren wurden mit einer Aufschlämmung von Calciumcarbonat gekocht, bis in der Hitze alles in Lösung gegangen war. Dann wurde das beim Abkühlen ausgeschiedene Öl abgetrennt und mit Wasser, schließlich mit konz. Salzsäure geschüttelt. Nach dem Trocknen bei 100° wurde analysiert. Halogen abwesend.

0,1435 g Subst.: 0,1680 g $BaSO_4$.

$C_7H_6O_4S$	Ber.	S 17,20	Gef.	S 16,04

Die Analysenwerte zeigen, daß die Benzaldehydsulfosäuren vorliegen, verunreinigt durch etwas Sulfo-benzoesäuren.

3,4 g dieses Gemisches wurden mit der berechneten Menge Benzoylsuperoxyd übergossen und gerührt, bis der Kolbeninhalt fest geworden ist. Die so entstehenden Sulfobenzoesäuren wurden nach in der Literatur beschriebenen Methoden getrennt und identifiziert.

Mitteilung aus dem Institut für technische Chemie der Kaiserlich-Japanischen Universität in Kioto

Konstitution und Reaktionsfähigkeit

X. Mitteilung:

Reaktionskinetische Untersuchung der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure

Von **Karl Lauer** und **Ryohei Oda**

Mit 7 Figuren

(Eingegangen am 15. April 1935)

In früheren Arbeiten ist die Sulfurierung des Anthrachinons mittels Oleum eingehend studiert worden[1]). Hierbei wurde festgestellt, daß die Sulfurierung in diesem Falle durch Einlagerung des Schwefeltrioxyds in das aromatische Molekül erfolgt, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Sulfurierung des Anthrachinons mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd steht[2]).

Damit war ein weiterer Beitrag zur Frage nach dem Verlauf der Sulfurierung gegeben, nachdem schon früher Tatsachen dafür sprachen, daß das allgemeine Schema I für den Verlauf

$$\text{I.}\quad R.H + H_2SO_4H = R.SO_3H + H_2O$$

der Sulfurierung nur schematische Bedeutung hat. So wurde bereits sehr bald die Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf aromatische Verbindungen untersucht, bei der Sulfosäuren entstehen[3]). Dann hat P. Baumgarten bei der Sulfurierung mittels Pyrosulfat das Schwefeltrioxyd als wirksam erkannt[4]).

---

[1]) Dies. Journ. [2] **135**, 164 (1932).
[2]) E. Schwenk, Ztschr. angew. Chem. **44**, 912 (1931).
[3]) Chem. Zentralbl. **1868**, 226.
[4]) Ber. **64**, 1502 (1931).

Eine Anzahl bekannter Tatsachen spricht dafür, daß Unterschiede in der Substitution aromatischer Verbindungen auftreten, die ihre Ursache nicht im aromatischen Molekül haben können, sondern im anorganischen Reagens. Ich verweise hier auf die von J. Obermiller systematisch untersuchte und unter der Bezeichnung „Selbstdirektion" zusammengefaßte Erscheinung, daß die Nitrogruppe sich beim Eintritt in ein aromatisches Molekül ihren Platz selbst bestimmt und nicht den Substitutionsregeln gehorcht[1]).

Diese und andere Umstände legten die Vermutung nahe, daß die Sulfurierung überhaupt anders zustande kommt als die Nitrierung. Demnach wäre für die Nitrierung die Salpetersäure als wirksam anzunehmen, für die Sulfurierung aber das Schwefeltrioxyd. Auf weitere Folgerungen aus diesen Gedankengängen wird in der nächsten Arbeit eingegangen werden. Jedenfalls aber schien es notwendig, sich dem Studium der Sulfurierung womöglich unter Bestimmung reaktionskinetischer Daten zuzuwenden.

Eine Bestimmung der Reaktionskinetik der Sulfurierung des Anthrachinons mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd ist grundsätzlich nicht statthaft, weil es sich hierbei um eine Reaktion in inhomogener Phase handelt. Wir haben aber versucht, diese Sulfurierung mittels gasförmigem Schwefeltrioxyd in organischen Lösungsmitteln zu untersuchen. Leider war der Erfolg negativ. Die Schwierigkeiten, die sich dem Versuch entgegenstellen, sind sehr erheblich. Die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel müssen nicht nur gegen Schwefeltrioxyd vollkommen indifferent sein, sie müssen auch genügendes Lösevermögen für Schwefeltrioxyd und Anthrachinon haben, und der Siedepunkt muß so hoch liegen, daß die notwendige Reaktionstemperatur von 140° erreicht werden kann. Auch mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf den Ablauf von chemischen Reaktionen großen Einfluß zu haben pflegt.

Schließlich mußten wir uns auf das Tetrachloräthan als Lösungsmittel beschränken. Auch mit diesem aber war eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht

[1]) Dies. Journ. [2] 89, 70 (1914); Ztschr. angew. Chem. 27, 37 (1914).

möglich. Infolge der in der Nähe des Siedepunktes des Lösungsmittels liegenden, für die Sulfurierung aber nötigen, hohen Reaktionstemperatur von 140°, ist die Flüchtigkeit des Schwefeltrioxyds bereits so groß, daß selbst beim Arbeiten in geschlossenen Gefäßen mit kleinem Gasraum, sich in diesem eine zu große Menge Schwefeltrioxyd befindet, um eindeutige Ergebnisse erwarten zu lassen. Tatsächlich gelingt die Bestimmung einer Geschwindigkeitskonstanten nicht und außerdem sind die erhaltenen Werte nicht einwandfrei reproduzierbar.

Bereits seinerzeit war im Anthrachinon ein aromatisches Molekül erkannt worden, das sich besonders zur Messung reaktionskinetischer Daten der Sulfurierung eignet[1]). Dies ließ hoffen, daß man die Anthrachinonsulfurierung auch für das Studium der Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure würde heranziehen können. Es war hierbei unter Umständen zu erwarten, daß die Frage nach dem grundsätzlichen Verlauf der Sulfurierung einer Lösung zugeführt werden könnte.

Da es vor allem darauf ankam, ob man beim Arbeiten mit wasserhaltiger Schwefelsäure zu rechnerisch auswertbaren Ergebnissen gelangen kann, bzw. ob man Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit genügender Genauigkeit erhält, wurden entsprechende Vorversuche unternommen, die die grundsätzliche Möglichkeit dieser Untersuchung ergaben. Derartige reaktionskinetische Messungen der Sulfurierung aromatischer Verbindungen sind unseres Wissens noch nicht mit Erfolg ausgeführt worden und schienen für die Klärung des Reaktionsverlaufes von Substitutionsreaktionen ein wertvoller Beitrag.

Bei Verwendung wasserhaltiger Schwefelsäure zur Sulfurierung des Anthrachinons muß eine verhältnismäßig hohe Reaktionstemperatur eingehalten werden, wobei 180° als untere Grenze gelten kann. Bei diesen hohen Temperaturen soll nach Angaben des Schrifttums[2]) bereits starke Oxydationswirkung der Schwefelsäure zu beobachten sein. Wir konnten jedoch feststellen, daß die Oxydation erst, je nach Konzentration der Schwefelsäure, bei noch höheren Temperaturen in nennenswertem Umfang auftritt, so daß die Messungen durchgeführt

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 258.

[2]) Graebe und Liebermann, Ann. Chem. 160, 130 (1871).

werden konnten. Selbst bei 230° erhielten wir brauchbare Versuchsergebnisse, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Umsatz nicht zu groß wird. Das Filtrat vom unsulfurierten Anthrachinon, in dem die Oxydationsprodukte zu finden sein müssen, war in allen Fällen beim Versetzen mit Alkali kaum gefärbt, während bei Anwesenheit von Oxydationsprodukten Rot- und sogar Violettfärbung aufzutreten pflegt.

Wir mußten darauf verzichten, mit äquimolekularen Mengen zu arbeiten, da zur Erreichung eines genügenden Umsatzes eine mindestens 90-prozent. Schwefelsäure verwendet werden muß, dann aber das Anthrachinon zum großen Teil als Bodenkörper ungelöst bleibt und die Reaktion in inhomogener Phase verläuft. Es wurde daher ein großer Überschuß an Schwefelsäure (etwa 1 : 38) genommen. Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten stellen daher relative Werte für die genannten Konzentrationen dar, sind jedoch für unseren Zweck durchaus brauchbar. Außerdem konnte bei dieser Arbeitsweise vermieden werden, daß durch den Verbrauch von Schwefelsäure und das sich bildende Reaktionswasser die Konzentration der Säure während des Versuches zu stark verändert wurde.

Das auf üblichem Wege gereinigte Anthrachinon wurde 2 Stunden mit 96-prozent. Schwefelsäure bei 200° behandelt, dann abgeschieden und mit kochendem Wasser gut gewaschen. Es ist praktisch aschefrei und gibt an kochendes Wasser und kochende 1-prozent. Sodalösung keine wägbaren Mengen ab.

Die Versuche wurden in Reagenzgläsern von etwa 15 ccm Inhalt ausgeführt, die mittels eingeschliffener Stopfen verschließbar waren. Diese Anordnung erwies sich zur Erzielung reproduzierbarer Werte als notwendig. In diese Gläser wurde je 1 g Anthrachinon eingewogen und mittels 10 ccm Schwefelsäure vollständig in Lösung gebracht. Dann wurden die Gläser einer Versuchsreihe gleichzeitig in ein großes Ölbad eingehängt, das auf die Reaktionstemperatur eingestellt war und als Thermostat diente. Nach beendeter Sulfurierung wurde sofort mit Wasser verdünnt, filtriert, das Rückanthrachinon säurefrei gewaschen und getrocknet. Diese Operationen wurden alle mittels gewogener Glasfrittentiegel ausgeführt, in denen auch getrocknet und das Rückanthrachinon direkt gewogen wurde. Die in den Tabellen gegebenen Versuchsergebnisse sind jeweils

aus 3 Versuchsreihen als Mittelwerte berechnet. Die Werte sind bei gleichbleibender Arbeitsweise alle reproduzierbar.

In den Tabb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Versuchsreihen wiedergegeben. Bei 180° erhält man mit 89,5- und mit 93,3-prozent. Schwefelsäure noch keine genügende Sulfu-

Tabelle 1

t ist Zeit in Minuten; C_a bzw. C_s die Konzentration des Anthrachinons bzw. der Schwefelsäure in Mol/Liter. K ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Die Werte sind Mittelwerte aus 3 Versuchsreihen. Konz. d. Schwefelsäure: 98,3%. Temp. 220°

t	C_a	C_s	$k.10^6$
0	0,4808	18,4781	—
30	0,3840	18,3813	407,0
60	0,3090	18,3063	401,6
90	0,2500	18,2473	396,0
120	0,1918	18,1891	418,0
150	0,1638	18,1611	392,0
180	0,1310	18,1283	396,8

$K_{220°} = 401{,}3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 2

In dieser Tabelle sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure zusammengefaßt
Aus Gründen der Sparsamkeit wird von einer besonderen Wiedergabe der experimentell in der in Tab. 1 wiedergegebenen Weise ermittelten Einzelwerte abgesehen. Die Konstanten sind mit 10^6 multipliziert

Konz. d. H_2SO_4	160°	180°	190°	200°	220°	230°
89,5	—	—	—	8,53	41,3	93,3
93,3	—	—	7,65	22,36	95,8	166,5
95,8	—	7,23	—	33,87	138,6	—
98,3	4,25	22,03	—	98,80	401,3	—
99,2	3,93	39,26	—	174,8	702,5	1945
100,0	173,6	590	—	2640	—	—

rierung, die erhaltenen Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Mit allen übrigen Säuren wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten. Bei den hochkonzentrierten Schwefelsäuren und bei 230° werden die Konstanten ungenau, da dann Oxydation und Disulfurierung schon eine meßbare Rolle spielen. Doch dürften die so berechneten Konstanten dennoch

brauchbar sein, wie sich bei Vergleich des Kurvenverlaufes der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration zeigt (Fig. 1).

Auffallend an den Kurven der Geschwindigkeitskonstanten ist vor allem der allmähliche, fast lineare Anstieg der Kurven von 89- bis zu etwa 95-prozent. Schwefelsäure. Dann steigen die Kurven bis etwa zur 98-prozent. Schwefelsäure stetig an, um schließlich dann sehr steil anzusteigen. Dies dürfte mit dem Gehalt der hochkonzentrierten Schwefelsäuren an freiem Schwefeltrioxyd oder wenigstens leicht in dieses übergehenden Formen der Schwefelsäure zusammenhängen. Jedenfalls zeigen die Kurven der Dampfdrucke wasserhaltiger Schwefelsäuren bei hohen Temperaturen ähnlichen Verlauf, wie Fig. 2 zeigt. Die Werte für die Dampfdrucke sind einer Arbeit von J. S. Thomas u. W. F. Barker entnommen[1]). Diese führen in ihrer Arbeit an, daß aus verschiedenen Gründen angenommen werden muß, daß bei hohen Temperaturen die Schwefelsäure in der Dampfphase auch über wasserhaltiger Schwefelsäure weitgehend, wenn nicht vollkommen in Wasser und Schwefeltrioxyd zerfällt. Da infolge der Löslichkeit des Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure sich in diesem Falle ein Gleichgewicht des Schwefeltrioxyds zwischen Gasphase und Lösung einstellen muß, ist wohl auch in der Lösung freies Schwefeltrioxyd anzunehmen.

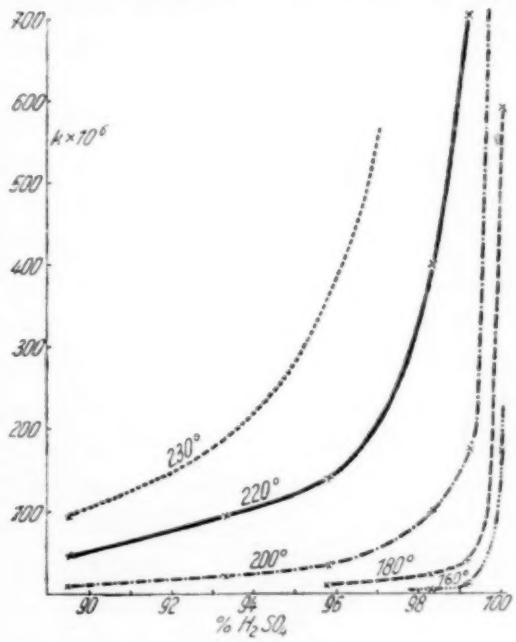


Fig. 1

Zur Einleitung der Sulfurierung ist theoretisch ein einziges Molekül Schwefeltrioxyd genügend, da dieses infolge

[1]) Journ. chem. Soc., London **127**, 2820 (1925); vgl. auch Dittmar, Chem. News **1870**, 20, 258.

der Gleichgewichtsstörung sofort wieder aus der Gasphase aufgenommen wird. Man kann also die Möglichkeit, daß die Sulfurierung in unserem Falle durch Schwefeltrioxyd erfolgt

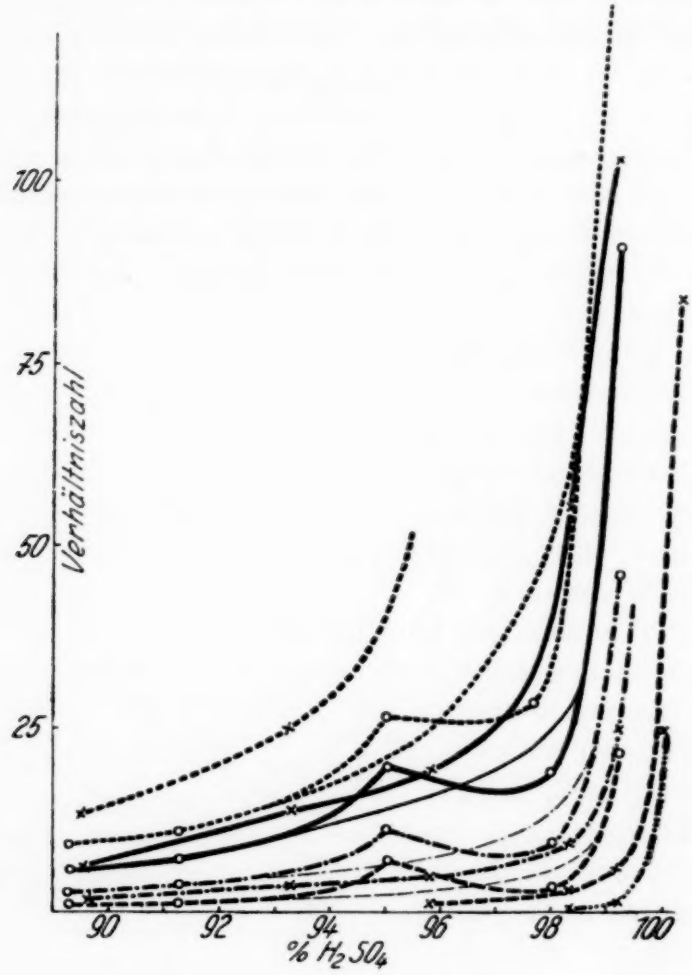


Fig. 2

Reaktionskonstante	Dampfdruck der Schwefelsäure
230° C: ×·····×·····×·····	230° C: O·····O·····O·····
220° C: ×——×——×——	220° C: O——O——O——
200° C: ×-·-×-·-×-·-	200° C: O-·-O-·-O-·-
180° C: ×---×——×---	180° C: O---O——O---
160° C: ×—···×—···×—···	

und nicht durch Schwefelsäure, nicht ohne weiteres ablehnen. Eine Entscheidung dieser Frage auf reaktionskinetischem Wege ist leider nicht möglich, da in beiden Fällen aus den Versuchsergebnissen eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante errechen-

bar ist, weil ja das Verhältnis Schwefelsäure: Schwefeltrioxyd bei gleichen Bedingungen konstant ist.

Wenn man von den bekannten Anormalitäten des Dampfdruckes wasserhaltiger Schwefelsäure bei den Konzentrationen von etwa 95—98% absieht und den Verlauf einer theoretischen Kurve extrapoliert, wie es in Fig. 2 die punktierten Linien zeigen, dann sieht man den praktisch fast identischen Verlauf der Dampfdruckkurven mit den Kurven der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Beide Werte wurden in Fig. 2 nicht im absoluten Wert wiedergegeben, sondern als Verhältniszahlen, indem die niedrigste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der niedrigste Dampfdruck als Einheit angenommen und in die übrigen Werte hineindividiert wurden. Man erhält so eine brauchbare Vergleichsbasis.

Die Extrapolation in den Kurven der Dampfdrucke ist in unserem Falle insofern gestattet, als sich die anormalen Dampfdrucke bei etwa 95–98%iger Schwefelsäure als die Dampfdrucke verschiedener Schwefelsäure-Wasserverbindungen darstellen. Im allgemeinen Verlauf der Kurven, wie er sich durch Extrapolieren ergibt, wird man hingegen ein Maß für die allgemeine Verdampfungstendenz der Schwefelsäure aus wasserhaltiger Säure zu sehen haben. Damit parallel zu setzen wird sein die steigende Neigung der Schwefelsäure zur Dissoziation in der Gasphase, da sie ja in dieser nahezu vollständig dissoziiert ist, und damit auch das Anwachsen freien oder leicht sich bildenden freien Schwefeltrioxyds in der Lösung. So ergibt sich auch die Vergleichsmöglichkeit mit der Sulfurierungsgeschwindigkeit.

Aus den Geschwindigkeitskurven erkennt man demnach das Auftreten dreier Abschnitte zwischen 89- und 100-prozent. Schwefelsäure. Diese werden bestimmt durch etwa 95- und etwa 98-prozent. Schwefelsäure.

Kann direkt eine Entscheidung, ob tatsächlich ein Zerfall der Schwefelsäure in Schwefeltrioxyd und Wasser erfolgt, nicht gefällt werden, so wird im weiteren Verlauf der Beweis auf indirektem Wege erbracht werden.

Nach bekannten Überlegungen[1]) kann aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bzw. ihren Temperaturkoeffizienten

[1]) Zusammenfassung vgl.: W. Hückel, Theor. Grundlagen d. organ. Chemie, Leipzig 1931, 227ff.

die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante berechnet werden, die ein besseres Maß und ein klareres Bild vom Reaktionsablauf vermitteln.

In Tab. 3 sind die experimentell ermittelten Aktivierungswärmen zusammengestellt. Man erkennt sofort ziemliche Unstimmigkeiten mit der Voraussage. Die erste ist die scheinbare Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergien, wie sich aus Fig. 3 erkennen läßt.

Weiter aber ist auch eine deutliche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration der Schwefelsäure zu beobachten (Fig. 4). Beide Abhängigkeiten aber stehen mit den theoretischen Vorstellungen in Widerspruch.

Fig. 5 zeigt die Aktionskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier treten scheinbar unlösbare Widersprüche auf.

Es war daher notwendig, die Zusammenhänge klar zu legen, die Ursache für die Unstimmigkeiten hätten sein können. Die Aktivierungsenergie und Aktionskonstante errechnet sich aus der Arrheniusschen Formel:

$$k_1 = \alpha \cdot e^{-\frac{q_1}{RT}}; \quad k_2 = \alpha \cdot e^{-\frac{q_2}{RT}}$$

In dieser Formel ist q die Aktivierungsenergie und α die Aktionskonstante. q ist die für das Zustandekommen der Reaktion notwendige Energie, ausgedrückt in cal. α ist die Anzahl notwendiger Zusammenstöße aktivierter Moleküle für einen Reaktionserfolg.

In dieser Gleichung kommen nun ausschließlich Werte vor, die wohl von der besonderen Natur der Reaktionspartner abhängig sind, nicht jedoch von deren Konzentration. Dies bedeutet aber, daß in unserem Falle, wo Anthrachinon und Schwefelsäure als Reagentien auftreten, die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante unabhängig hätten sein müssen von der Konzentration der Schwefelsäure. Dies ist nun nicht der Fall.

Desgleichen ist für die Anwendbarkeit der Arrheniusschen Gleichung die Bedingung zu stellen, daß q und α als temperaturunabhängig anzusehen sind. Auch diese Bedingung ist in unserem Falle scheinbar nicht erfüllt.

Tabelle 3

Zusammenstellung der aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechneten Aktivierungsenergien q in cal und der Aktionskonstanten $\alpha \cdot 10^{-10}$

Konz. d. H_2SO_4	160/180°	180/200°	190/200°	200/220°	220/230°
89,5	—	—	—	36800 66	40000 2900
93,3	—	—	47200 89000	34000 7,6	27400 0,001
95,8	—	33100 5,1	—	33000 4,8	—
98,3	32400 7,0	32300 6,2	—	32700 25,0	26400 0,02
99,2	29200 0,38	32100 9,4	—	32500 2,8	—
100,0	24000 0,02	32200 155,0	—	—	—

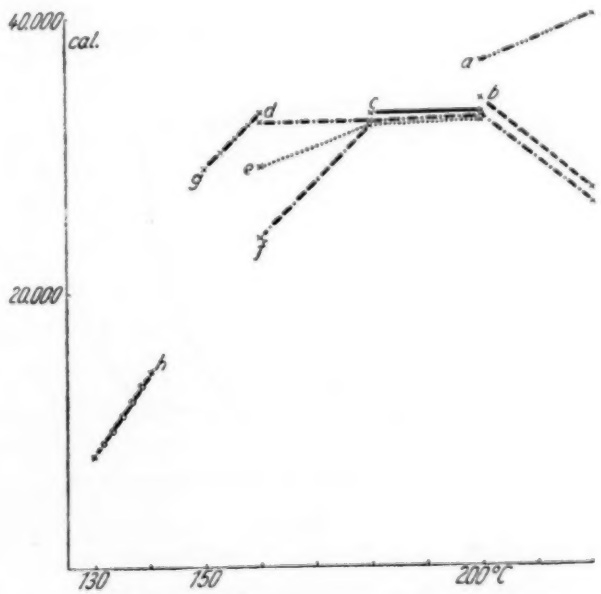


Fig. 3. Aktivierungswärmen in cal

Schwefelsäure

a = 89,5%	×—···—···—···×	99,2%	×·····×
b = 93,3%	×— — — — ×	100,0%	×—·—·—·—×
c = 95,8%	×———— ×	3,2% SO_3	×–+–+–+–×
d = 98,3%	×–·–·–·–·–· ×	5,0% SO_3	×–O–O–O–×

Es schien daher, als ob die gewählten Konzentrationsverhältnisse die Anwendung der geschilderten Berechnungen

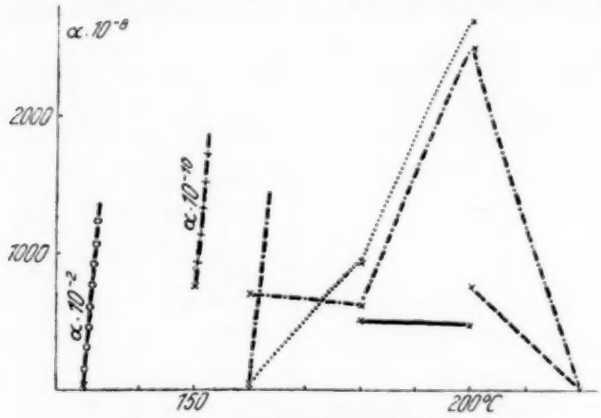


Fig. 4. Aktionskonstanten α

auf unseren Fall nicht zulassen würden, wie ja die Arrheniussche Gleichung für Reaktionen in der Gasphase gelten soll.

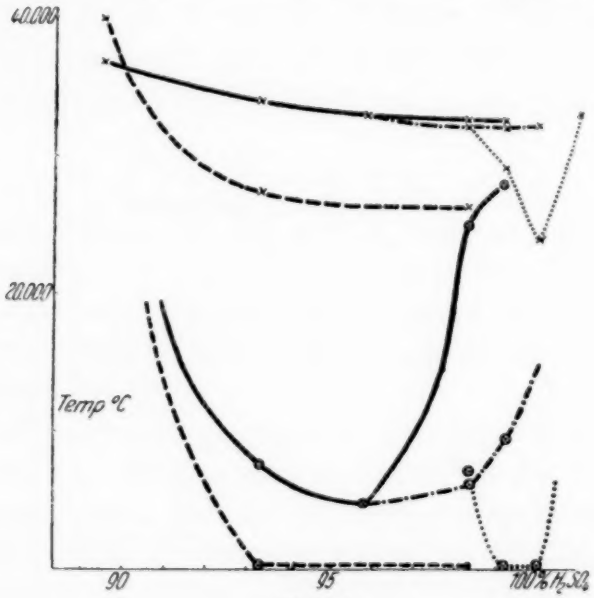


Fig. 5

Temp. °C { 160/180°: ×·····× 200/220°: ×———× ; 180/200°: ×—·—·—× 220/230°: ×— — —×

× ——— × = Aktivierungswärme

⊗ ——— ⊗ = Aktionskonstante

Weitere Überlegungen zeigten jedoch, daß auf Grund unserer Versuche dennoch eine rechnerische Auswertung statthaft wird. Durch Umformung bzw. Ausrechnung erhält man:

$$k = \alpha \,.\, e^{-\frac{q}{RT}},$$

$$\log . n \,.\, k = \log . n \,.\, \alpha - \frac{q}{RT},$$

$$\log k = \log \alpha - \frac{q \,.\, 0{,}4343}{RT}.$$

Gilt nun die Temperaturunabhängigkeit von q und α, dann wird

$$\log k : \frac{1}{T} = \text{eine Gerade.}$$

Fig. 6 zeigt die $\log k$-Werte unserer Versuche mit der Temperatur bzw. $1/T$ aufgetragen und gibt sehr genau Gerade für die verschiedenen Konzentrationen der Schwefelsäure.

Damit war vorerst die große Genauigkeit unserer Versuchsergebnisse bestätigt. Darüber hinaus aber ist auf Grund dieser Kurven auch eine theoretische Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten möglich. Die durch die Geraden mit der Abszissenachse eingeschlossenen Winkel Q stehen mit der Aktivierungsenergie q in folgendem Zusammenhang:

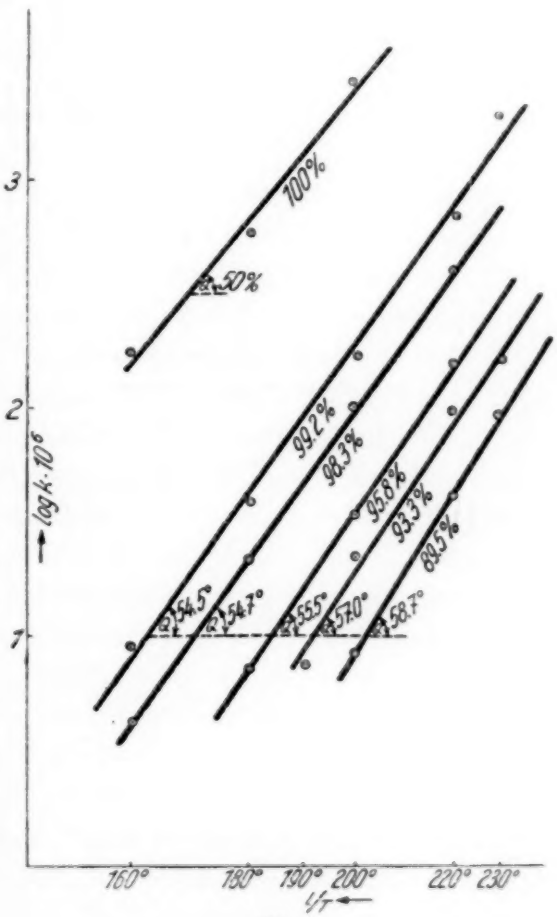


Fig. 6

$$\frac{q \,.\, 0{,}4343}{R} = \text{tang}\, Q \,.\, 5000,$$

$$q = \text{tang} \,.\, Q \,.\, 5000 \,.\, 0{,}4343 \,.\, R.$$

Der Wert 5000 ergibt sich aus dem Maßstab der Zeichnung, 0,4343 ist der Faktor der nat. Logarithmen.

Berechnet man aus den so ermittelten tang. Q-Werten die Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten (Tab. 4), so erkennt man, daß die Aktivierungsenergie mit steigender Konzentration der Schwefelsäure abnimmt. Denselben Gang zeigen die Aktionskonstanten. Fig. 7 zeigt diese Zusammenhänge klarer.

Tabelle 4

Zusammenstellung der aus tang Q berechneten Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten

Konz. d. H_2SO_4	tang. Q	Q in °	q	$\alpha \cdot 10^{-10}$
89,5	1,643	58,7	37900	224,0
93,3	1,540	57,0	35500	41,7
95,8	1,455	55,5	33500	2,75
98,3	1,411	54,7	32500	5,89
99,2	1,402	54,5	32200	1,82
100,0	1,192	50,0	27500	1,0

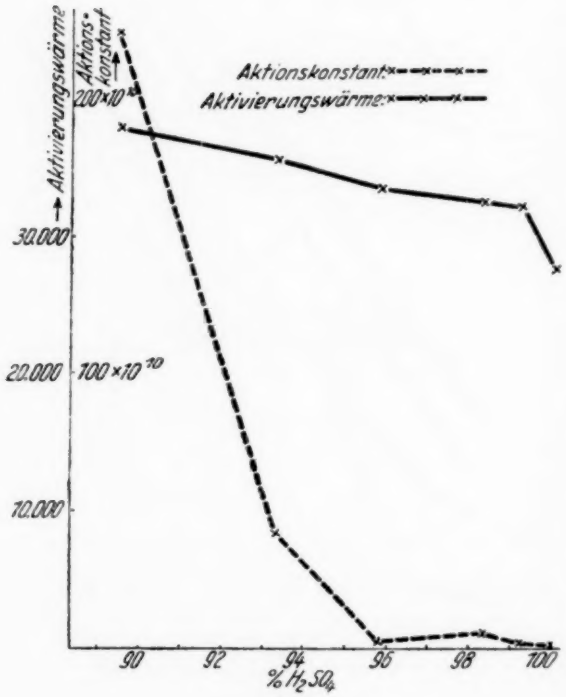


Fig. 7

Die Unstimmigkeiten in den berechneten und beobachteten Werten der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten sind leicht verständlich, da kleine Schwankungen in den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sich sehr stark in den beiden daraus berechneten Werten aussprechen. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte ist eben experimentell außerordentlich schwierig und daher große Genauigkeit nicht zu erwarten.

Wir glauben dennoch auf dem Umweg über die dargestellten Überlegungen gezeigt zu haben, daß man auch bei schwierigeren experimentellen Verhältnissen durch Bestimmung

der Neigungswinkel einen Weg zur genügend genauen Berechnung der Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten hat.

Die so berechneten Werte aber zeigen immer noch die bereits als unerwartet bezeichneten Unstimmigkeiten, daß sie nämlich beide konzentrationsabhängig sind.

Die Aktivierungsenergie gibt an, wieviel Energie zum Zustandekommen der Reaktion aufgewendet werden muß. Sie kann nur abhängig sein von den Reaktionspartnern. Diese sind in unserem Falle Schwefelsäure und Anthrachinon. Das Anthrachinon scheidet als nicht variabel bei konstanter Temperatur von vornherein aus. Es bleibt noch zu erwägen, warum bei Anwesenheit von mehr oder weniger Wasser die Schwefelsäure verschiedene Energiemengen zur Reaktion benötigt.

Man könnte vermuten, daß das Wasser dadurch einen Einfluß auf die Reaktion ausübt, daß es die Abspaltung von Wasser aus den Reaktionspartnern erschwert. Dieser Einfluß kann sich aber nicht so auswirken, da die Konzentration der Reaktionspartner in die Gleichungen nicht eingeht.

Klarer wird die Erscheinung durch Betrachtung der Aktionskonstanten. Diese stellen die Stoßzahl im Verhältnis zur erfolgreichen Stoßzahl dar. Diese aber ist bedingt durch die Größe der empfindlichen Bezirke der reagierenden Moleküle. Sie müßte in unserem Falle konstant sein. Dies ist sie aber nicht, d. h. die Größe der empfindlichen Bezirke verändert sich. Dies ist aber nur dadurch möglich, daß zwei verschiedene Reaktionen nebeneinander verlaufen. Die anfängliche Vermutung, daß die Sulfurierung mit wasserhaltiger Schwefelsäure nicht durch diese, sondern durch Schwefeltrioxyd erfolgt, ist in diesem Umfange nicht zutreffend. Hingegen lassen die Ergebnisse unserer reaktionskinetischen Untersuchungen nur den Schluß zu, daß die Sulfurierung mittels wasserhaltiger Schwefelsäure nicht einheitlich verläuft. Ein Teil der Schwefelsäure sulfuriert direkt, in derselben Art wie die Salpetersäure nitrierend wirkt, ein Teil der Schwefelsäure aber ist zerfallen in Wasser und Schwefeltrioxyd, das in ganz unabhängiger Reaktion ebenfalls sulfurierend wirkt.

Nun ist der Verlauf der Aktivierungsenergien und Aktionskonstanten ohne weiteres verständlich. Die Schwefelsäure wird

infolge ihrer Molekülgröße eine größere Aktionskonstante aufweisen als das Schwefeltrioxyd. Ebenso wird die Schwefelsäure zur Sulfurierung eine größere Aktivierungsenergie mitbringen müssen als das Schwefeltrioxyd, das sich nur einlagert, während die Schwefelsäure noch Wasser abzuspalten hat. Es müssen also mit steigender Konzentration, also mit steigender Neigung der Schwefelsäure zum Zerfall in Wasser und Schwefeltrioxyd, damit mit steigender Sulfurierung mittels Schwefeltrioxyd, die Aktivierungswärmen und Aktionskonstanten fallen.

Diese Beobachtungen aber lassen ganz neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der Substitutionserscheinungen auftreten. Es scheint eine Möglichkeit zu bestehen, experimentell einwandfrei nachzuweisen, warum sich in vielen Fällen die Schwefelsäure beim Eintritt in aromatische Moleküle anders zu verhalten scheint als die Salpetersäure, und weshalb diese Unterschiede bei einigen Körpern nicht hervortreten. Entsprechende Versuche sind im Gange.

Verantwortlich: für die Redaktion: Prof. Dr. B Rassow, Leipzig; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig.
I. v. W. g. Pl. 2 Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. Printed in Germany